

福井大学審査
学位論文[博士(工学)]

バナジウム合金中における運動転位と照射欠陥の
相互作用に関する研究

平成 25 年 3 月

東郷広一

目 次

第1章 序論

1. 1	はじめに	1
1. 2	原子炉圧力容器鋼における照射脆化研究	1
1. 2. 1	原子炉圧力容器鋼とは	1
1. 2. 2	圧力容器鋼の脆化予測式	3
1. 2. 3	初期の照射脆化研究	4
1. 2. 4	照射脆化機構の基本的考え方	5
1. 3	ブランケット構造材料における照射脆化研究	6
1. 3. 1	ブランケットとは	6
1. 3. 2	ブランケット構造材料の現状	7
1. 3. 3	バナジウム合金における既存の研究	9
1. 3. 4	照射損傷組織、機械的特性変化に関する既存の研究	12
1. 3. 5	照射欠陥が機械的性質に及ぼす影響	17
1. 4	計算機シミュレーションを利用した照射脆化機構の解明	17
1. 4. 1	計算機シミュレーションによる研究	17
1. 4. 2	分子動力学法、転位動力学法による知見	19
1. 4. 3	計算機シミュレーションに関する信頼性	27
1. 5	TEM 内引張『その場』観察法	27
1. 5. 1	TEM 内引張『その場』観察法の既存の研究	27
1. 5. 2	TEM 内引張『その場』観察法の優位性	28
1. 6	本研究の目的	29
第1章	引用文献	31

第2章 原理、および実験方法

2. 1	はじめに	35
2. 2	転位の線張力モデルに基づく運動転位と障害物の相互作用について	35
2. 2. 1	転位の線張力	36
2. 2. 2	せん断応力の算出	37
2. 2. 3	運動転位の挙動について	44
2. 3	バナジウム、バナジウム合金	49
2. 3. 1	バナジウム	49
2. 3. 2	高温における強度と延性	50
2. 3. 3	固溶強化と析出硬化	51
2. 3. 4	中性子照射模擬としてのイオン照射	52

2. 3. 5	微小試験の必要性	54
2. 4	装置	55
2. 5	試料作製方法	56
2. 5. 1	バナジウム合金での試料作製	56
2. 5. 2	純バナジウムでの試料作製	59
2. 6	観察	61
2. 6. 1	TEM 観察	61
2. 6. 2	『その場』観察から得られた動画からの静止画の抽出	62
2. 7	すべり系の決定方法の検討	62
2. 7. 1	すべり方向の決定	63
2. 7. 2	すべり面の決定	64
2. 7. 3	入射ビーム方向の決定	65
2. 8	線張力モデルによる転位形状についての考察	66
2. 9	転位の臨界張り出し角と障害物の抵抗力の測定方法について	69
2. 10	機械的特性試験	70
2. 10. 1	ビッカース硬さ試験	70
第2章	引用文献	71

第3章 V-4Cr-4Ti 合金による運動転位と析出物との相互作用に関する研究

3. 1	はじめに	73
3. 2	本章の研究目的	73
3. 3	実験結果	73
3. 3. 1	TEM 観察による Ti(OCN)析出物のサイズ、数密度について	73
3. 3. 2	観察された析出物の性状について	75
3. 3. 3	TEM 内引張『その場』観察	75
3. 4	巨視的な機械的性質との比較	83
3. 4. 1	TEM 内引張『その場』観察による降伏応力	83
3. 4. 2	障害物強度および間隔の分布と平均値について	85
3. 4. 3	ビッカース硬さ試験による降伏応力	88
3. 4. 4	結晶粒の大きさによる降伏応力の値検証	89
3. 4. 5	『その場』観察による降伏応力とビッカース硬さ試験による 降伏応力の比較	90
3. 5	考察	92
3. 5. 1	障害物強度および障害物間隔の分布と、その平均値について	92
3. 5. 2	障害物強度の転位成分依存性	94
3. 5. 3	転位の鏡像力	96

3. 5. 4	他の実験結果との比較	98
3. 5. 5	Ti(OCN)析出物による硬化機構	100
3. 6	結論	101
第3章	引用文献	102

第4章 純バナジウムによる運動転位とキャビティとの相互作用に関する研究

4. 1	はじめに	104
4. 2	本章の研究目的	104
4. 3	実験結果	104
4. 3. 1	TEM 観察によるキャビティのサイズ、数密度について	104
4. 3. 2	TEM 内引張『その場』観察	106
4. 4	考察	121
4. 4. 1	障害物強度の分布について	121
4. 4. 2	転位運動を律速している転位成分	122
4. 4. 3	転位の鏡像力	122
4. 4. 4	キャビティによる硬化機構	123
4. 4. 5	計算機シミュレーションとの比較	125
4. 5	結論	131
第4章	引用文献	132

第5章 TEM 内引張『その場』観察から得られた障害物強度の位置づけ

5. 1	はじめに	133
5. 2	Ti(OCN)析出物における運動転位との相互作用形態の検討	133
5. 3	TEM 内引張『その場』観察法から得られた障害物強度の 工学的意義、および、今後の課題	140
5. 4	結論	142
第5章	引用文献	143

第6章 総括

謝辞

第1章 序論

1. 1 はじめに

軽水炉などの原子炉における高経年化が懸念されている。軽水炉では、照射損傷・劣化を特に考慮すべき構造材料として原子炉压力容器がある。原子炉压力容器は構造上、軽水炉の運転開始から終了まで交換が不可能な部品であるため、压力容器の照射脆化は軽水炉の運転寿命を決める重要な因子であるといえる。このような認識のもと、従来から照射損傷による脆化機構や脆化予測の研究が行われている。この考え方は、核融合炉にも言えることであり、核融合炉においては、中性子環境下で軽水炉よりも高温の条件下という厳しい条件での使用となるため、従来の材料での建設は厳しいものがある。核融合炉では、軽水炉の原子炉压力容器と同様に、照射損傷・劣化を考慮しなければならないものに、ブランケットがある。ブランケット構造材料における照射脆化に関する研究は、精力的に行われているが、実用化を考慮するとデータベースはまだまだ少ないのが現状である。このように、軽水炉や核融合炉のいずれにおいても、原子炉には中性子照射による脆化を精度よく把握することが重要であり、高経年化対策の上での最重要課題である。そこで次節以降には、軽水炉の原子炉压力容器鋼と核融合炉のブランケット構造材料についての照射脆化研究の概要について述べる。

1. 2 原子炉压力容器鋼における照射脆化研究

照射脆化研究においては、压力容器鋼、ブランケット構造材料に関わらず、化学成分や照射量などといった因子と脆化量との関係を統計的に整理し、それらの関係から将来の脆化量を予測するという手法が採られている。本節では、軽水炉の原子炉压力容器について述べた後、照射脆化機構の基本的考え方について説明する。

1. 2. 1 原子炉压力容器鋼とは^[1]

原子炉压力容器とは、軽水炉(LWR : Light Water Reactor)に用いられている高温高压の水を保持しておく役割を果たすものである。軽水炉には大きく分けると、高温加圧水の状態で熱交換器へと導いてエネルギーを取り出す加圧水炉(PWR : Pressurized Water Reactor)と炉容器内での冷却水の沸騰により水蒸気を炉外へエネルギーとして取り出す沸騰水型炉(BWR : Boiling Water Reactor)とがあり、図 1.1 には PWR の原子炉構造を示す。軽水炉がはじめて実用化されたときには、压力容器鋼にはボイラ鋼が主に用いられてきたが、現在では ASTM 規格(American Society for Testing and Material : アメリカ材料・試験協会)の A302 の低合金鋼に、焼入れ・焼戻しの熱処理をほどこし、結晶粒を微細にして低温の衝撃特性を向上させた A533B 鋼(Fe-2.5%Cr 鋼)が広く压力容器材料として実用化されている。表 1.1^[2]に A533B 鋼の化学成分を示す。ニッケル量の有無とその含有量により、Type A~D の 4 種があるが、原子炉压力容器用として一般に用いられているのは Type B である。また A533 鋼には、「Appendix」として、不純物元素の銅、リン、硫黄、バナジ

ウム含有量が規定されている。これは中性子照射脆化感受性を小さくするためのものである。

また表 1.2 に同じく ASTM A533 鋼の機械的性質を示す。強度レベルにより、Class 1～3 の 3 種類があるが、一般に用いられるのは Class 1 であり、A533B Cl. 1 などと記される。ここで ASTM とは、材料および試験法の規格化のために設立された科学技術団体であり、日本工業規格 JIS 規格に関しても前期の ASTM 規格における原子炉圧力容器鋼材の規格に準拠した規格がなされている。従って、わが国における圧力容器鋼の照射脆化研究では、A533B 鋼を用いた実験がなされる場合が多い。ただし、ASTM 規格と比較して JIS 規格で異なる点は、化学成分含有量規格の違いから、シャルピー吸収エネルギーが規定されている点異なる。

表 1.1 ASTM A533 圧力容器用焼入焼戻し Mn-Mo・Mn-Mo-Ni 鋼板の化学成分規格^[2]

	C	Mn	P	S	Si	Mo	Ni
Type A	≤0.25	1.15-1.50	≤0.035	≤0.035	0.15-0.40	0.45-0.60	-
Type B	≤0.25	1.15-1.50	≤0.035	≤0.035	0.15-0.40	0.45-0.60	0.40-0.70
Type C	≤0.25	1.15-1.50	≤0.035	≤0.035	0.15-0.40	0.45-0.60	0.70-1.00
Type D	≤0.25	1.15-1.50	≤0.035	≤0.035	0.15-0.40	0.45-0.60	0.20-0.40

単位は全て[%]

表 1.2 ASTM A533 圧力容器用焼入焼戻し Mn-Mo・Mn-Mo-Ni 鋼板の機械的性質規格^[2]

種類	降伏応力 [MPa]	引張応力 [MPa]	伸び [%]
Class 1	≥ 345	550～690	≥ 18
Class 2	≥ 485	620～795	≥ 16
Class 3	≥ 570	690～860	≥ 16

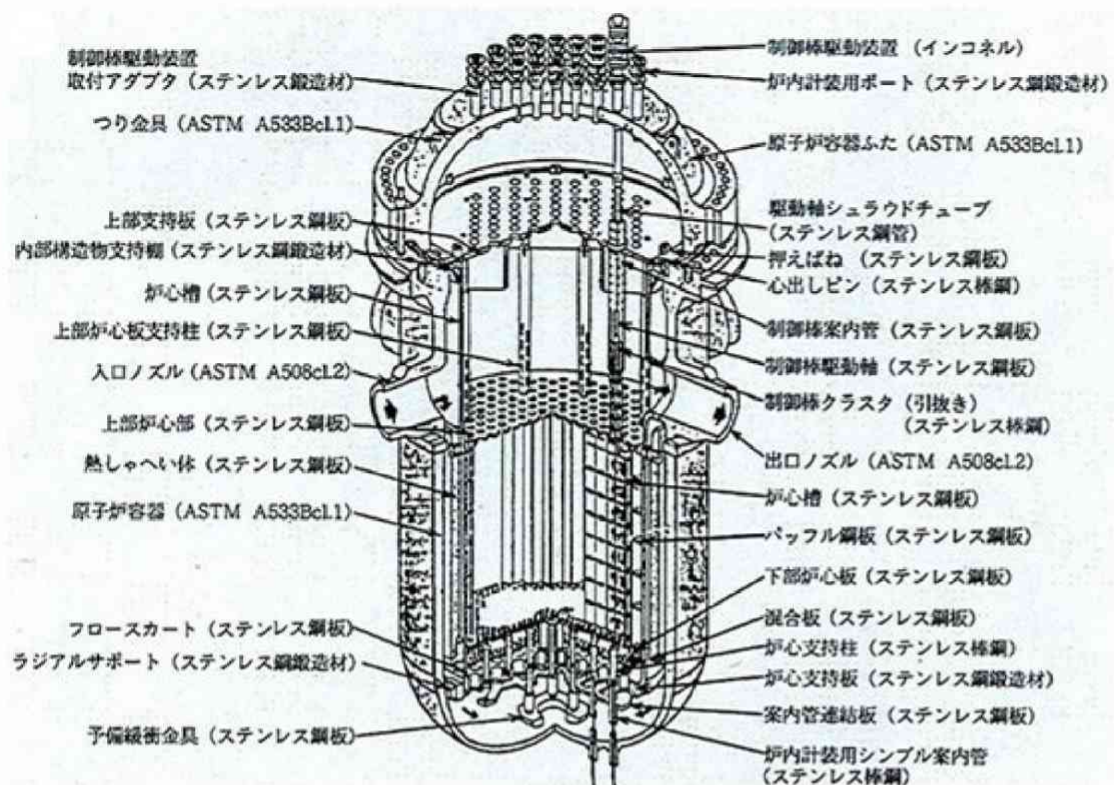


図 1.1 PWR の原子炉構造図^[3]

1. 2. 2 圧力容器鋼の脆化予測式^[1]

脆化の予測法には、中性子フルエンスと機械的特性の関係についての監視試験結果や材料試験炉による加速照射試験結果から求められた予測式が各国で主に用いられている。これらの予測式では化学成分項と照射量項の積という関数型を用いるのが一般的で、いわばデータの統計処理により得られた経験式である。一方で、米国では材料組織観察手法の発展に伴い、脆化機構に関する最近の知見を取り入れ、脆化機構に基づいた予測式の改良が進められている。例えば、Eason らによって提案されている予測式^[4]では、銅析出物が関与する項には照射時間の関数が含まれており、照射脆化が照射量のみならず中性子束にも依存することが考慮されている。

一方、わが国においても軽水炉圧力容器鋼の中性子照射データに基づく脆化予測式が日本電気協会の規格(JEAC 4201)^[5]として示されている。この中では圧力容器鋼の照射脆化予測式が以下のように定められている。

$$\Delta RT_{NDT} = [CF] \cdot f^{0.29-0.04 \log f}$$

$$[CF] = 16 + 1210 \cdot P + 215 \cdot Cu + 77 \sqrt{Cu \cdot Ni} \quad \dots \text{式(1-1)}$$

ここで ΔRT_{NDT} はシャルピー衝撃試験による延性 - 脆性遷移温度 (Ductile-Brittle Transition Temperature : 以下、DBTT と略記) の変化量、 f は照射量である。また DBTT の変化量は、化学組成元素の濃度から成る成分係数 : $[CF]$ と照射量係数の積からなり、照射速度の効果や照射温度の効果は取り上げられていないことに注意が必要である。また成分係数にはリン、銅、ニッケルが取り上げられている。

1. 2. 3 初期の照射脆化研究

圧力容器鋼に用いられている A533B 鋼のような体心立方晶 (body centered cubic : 以下 BCC と略記) 構造を持つ金属では、通常、原子炉の使用温度など比較的高温では靱性があったとしても、低温になると衝撃荷重に対して著しく脆くなることが知られている。このような DBTT 挙動は通常、シャルピー衝撃試験によって調べられる。シャルピー衝撃試験とは、V ノッチ付きの角棒試験片をノッチの反対側からハンマーで衝撃的にたたいて試験片を破壊させ、このときに吸収されるエネルギーを測定する方法である。この試験法は、圧力容器鋼の中性子照射による脆化研究においても研究初期の段階から、脆化評価に用いられている。図 1.2 には、1969 年に報告された Potpovs らの実験による A302 鋼における照射前後の DBTT の変化を示したものである^[6]。図 1.2 より照射前後を比較すると、DBTT が高温側に上昇しているのがわかる (図中の 2 段目)。さらに銅含有量が 0.2% の場合 (図中、3 段目) は、DBTT の上昇量 (以下、 $\Delta DBTT$ と略記) がさらに大きくなり、照射脆化感受性を高めることがわかる。このように、圧力容器鋼における銅含有量による DBTT の影響は Potapovs らによって、初めて指摘され、その影響は A533B 鋼やそれら溶接金属に対しても同様に示され^[7]、他の化学組成元素との相乗効果についても研究が行われている^[1]。

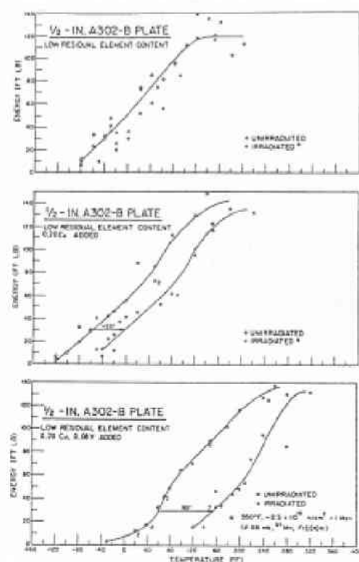


図 1.2 A302 鋼の遷移温度移行量に及ぼす銅の影響^[6]

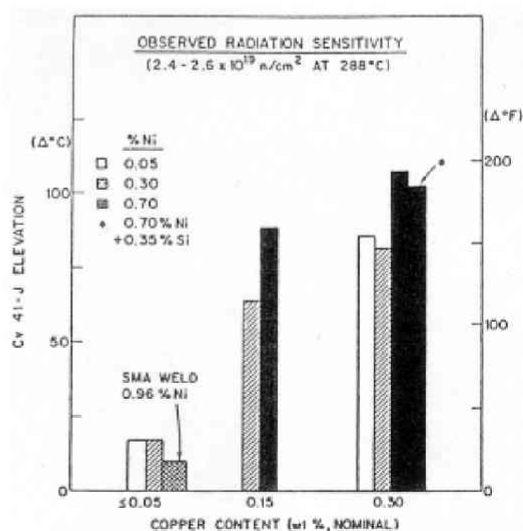


図 1.3 A302 鋼および A533B 鋼のシャルピー上部棚エネルギー遷移温度移行量に及ぼす化学成分の影響^[7]

1. 2. 4 照射脆化機構の基本的考え方

今までの照射脆化研究においては、その基礎的な脆化機構を明らかにし、脆化予測に反映させることが重要であるというのが共通に認識になっている。また、これは軽水炉のみならず、次世代原子炉である核融合炉においても、脆化機構の解明が重要なものはいうまでもない。そこで本節では、これまでの照射脆化機構についての研究により得られている知見についてその概論を述べる。

原子炉材料が中性子環境下で使用される事で、照射硬化などの様々な特有の現象が引き起こされる。照射によって引き起こされる影響は、本質的には放射線のエネルギーが物質の中でどのように吸収されるかに関係している。例えば、高エネルギーの放射線が材料に照射されることで起こる原子のはじき出しによる格子欠陥の生成や、核変換による異種原子の生成、電子励起やイオン化による材料の化学変化が考えられるが、その中でも最も重要なのは原子のはじき出しによる効果である。具体的には原子のはじき出しにおける格子欠陥の生成により、固体構造が乱れ、性質や特性が変化する。この現象を照射損傷という^[8,9]。

具体的には、結晶性固体に放射線を照射すると、それが結晶構成原子と衝突し、もしこれに十分なエネルギーが与えられるならば原子は正規の格子位置から格子間にはじき出され、そのあとは空格子点となる。十分なエネルギーを入射粒子から受け取りはじき出されたターゲット原子のことを 1 次はじき出し原子とよぶ。この入射粒子のエネルギーがとても大きい場合、1 次はじき出し原子(PKA: Primary Knock-on Atom、以下 PKA)が今度はあたかも入射粒子のようにふるまって 2 次はじき出し原子を作る可能性がある。さらにエネルギーが大きい場合は次々に 3 次、4 次、・・・とカスケード的にはじき出し過程をくり返し 1 つのはじき出し原子を出発点として多数のはじき出しが作られる(図 1.4 参照)^[9]。

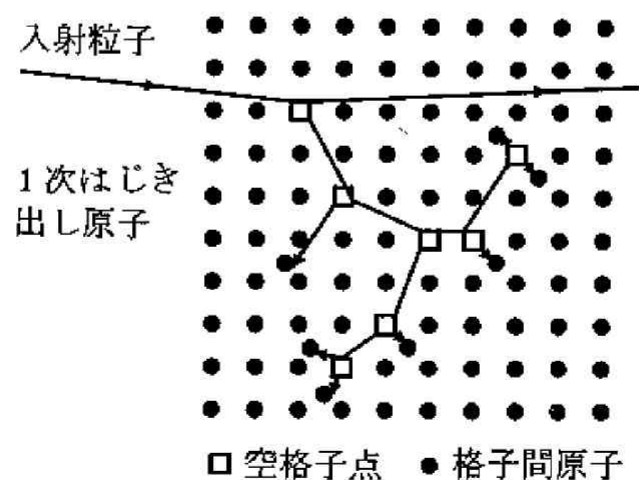


図 1.4 照射損傷の初期過程^[9]

また空格子点や格子間原子は照射によってのみ作られるものではなく、実際に原子炉材料が使われる高温環境では、格子間原子は極めて大きな易動度をもつと考えられ、また空格子点も格子間原子と比較すれば、はるかに小さい易動度ながらも結晶中を移動できると考えられており、高温環境においては格子間原子や空格子点が移動し変質していく。変質の仕方は格子間原子と空格子原子の初期配置、不純物・転位などの消滅点(シンク)の密度、欠陥形成速度などによって転位ループやボイド、析出物の形成など複雑に変化する。

このようにして発生した転位ループやボイド、析出物などが主な脆化や硬化の原因となることは広く知られており[10,11,12,13]、様々な研究が行われている。具体的な照射に伴う脆化や硬化の研究の背景等については、1. 3. 4節や1. 4. 2節などにて、具体的に説明することにする。

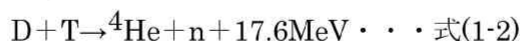
また照射脆化機構の解明には、微視的スケールの照射損傷に関する知見と、それによる巨視的な機械的性質の変化を関連づけることであると考えられ、その関連付けのためには大きく分けて、「照射硬化に寄与する照射欠陥と運動転位との反応形態・性状の解明」、また、その「照射欠陥がもたらす機械的性質の変化への定量的な解明」の2つが存在すると考えられている[1]。

1. 3 ブランケット構造材料における照射脆化研究

前節では、主に压力容器鋼における照射損傷研究について述べてきた。そこで本節では、まず核融合炉におけるブランケットの役割を述べ、照射脆化機構に関する既存の研究動向の概略について述べることにする。

1. 3. 1 ブランケットとは

ブランケットとは、式(1-2)のような核融合炉におけるD(重水素)・T(3重水素)などの核融合反応を起こす際、高温のプラズマを炉内に閉じ込める必要があるために、プラズマの周囲ほぼ全面を取り囲むように配置されている機器であり、発電機能、トリチウム増殖機能、遮蔽機能が要求されている。構成要素は主に、トリチウム増殖材、中性子増倍材、冷却材、構造材である。現時点で最も開発が進んでいるのが、冷却材に水あるいはヘリウムを用いる固体増殖方式(構造材は低放射化フェライト鋼)であり、他に開発が進んでいるものには、課題は多いが最もシンプルなブランケットを構成できる液体リチウム方式(構造材にバナジウム合金)などがある[14,15,16]。

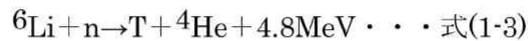


またブランケットは、核融合炉を構成する中でも特に重要な次の三つの役割を果たす。

1. 核融合反応で発生する中性子の運動エネルギーを熱エネルギーに変換し、その熱エネルギーを取り出すことで発電に繋げる。
2. 核融合反応で発生する中性子を用いて、燃料であるトリチウムを生成する。

3. 周辺機器や生体を中性子等から遮蔽する。

核融合反応である D-T 反応では、ヘリウムと中性子が発生する。ヘリウムはプラズマ中にある程度捕捉されるが、中性子は捕捉することが出来ずプラズマから飛び出してくる。そのため、ブランケットによって遮蔽しなければ周辺機器や外部の生物体系に影響を与えてしまう。また、燃料であるトリチウムは天然に存在はするが極微量であるため、天然のトリチウムを分離回収し燃料として使用することは非常に難しいことになる。そこで、 ${}^6\text{Li}$ (天然リチウム中に 7.4%存在)を利用する。このリチウムと核融合反応によって発生した中性子を式(1-3)のように反応させる。



これによって、燃料であるトリチウムが生成されるため回収を行い、燃料として注入する。このようにブランケットは、核融合機器の中でも重要な役割を果たさなければならず、過酷な環境におかれる機器である[16,17]。

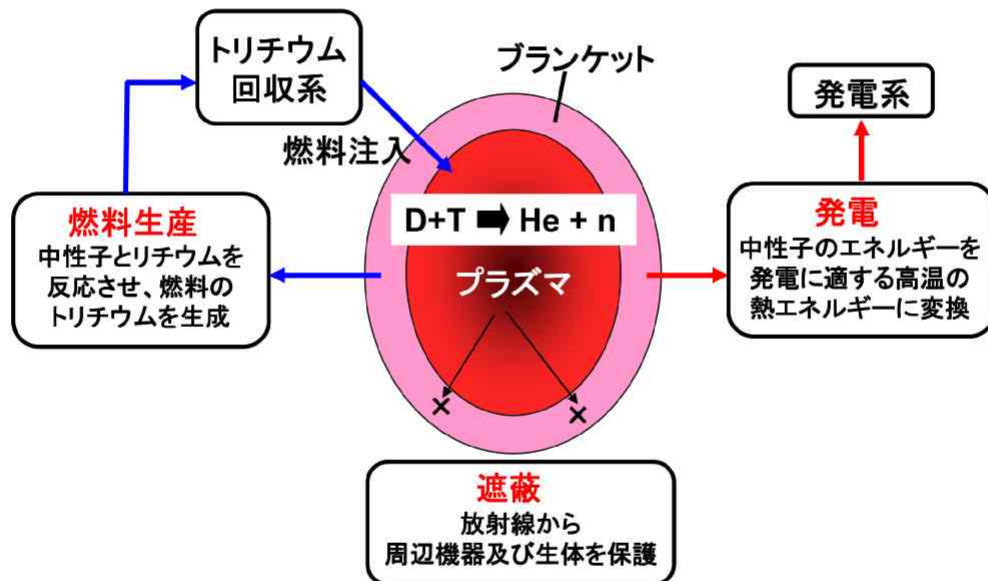


図 1.5 ブランケットの役割[16]

1. 3. 2 ブランケット構造材料の現状

ブランケットの構造材料として期待されている素材には、バナジウム合金や低放射化フェライト鋼、SiC/SiC 複合体などがある。バナジウム合金は低放射化性、高温機械的特性、リチウムとの共存性が良く、耐照射性が良好という特徴を持つ。この中でも高温機械的特性の健全性確保は重要である。現在、バナジウム合金の候補材に NIFS-Heat(V-4Cr-4Ti)があり、この合金では不純物を除去することで低温脆性を克服できる特徴を持つ。しかし、

高純度化することにより、不純物による固溶強化、析出硬化が小さくなり、高温機械的特性劣化が懸念されており、またコストが割高で今までに実験データベースが少ないといった欠点もある。また低放射化フェライト鋼の候補材には、F82H フェライト鋼があり、低放射化性、高温機械的特性、耐スエリング性が良く、実験に関するデータベースも豊富であるという特徴を持つ。しかし、温度上限が 450～650℃と比較的低く、DBTT が室温以上となる欠点を持つ^[18]。また SiC/SiC 複合材料においては、約 1400℃の高温まで室温と同じ強度を保つため、一次系の温度をできるだけ高温に保つことができ、かつ、低放射化性であるという特徴をもつため、1000℃を超える高い熱効率が期待されている^[19]。また高温機械的特性、耐スエリング性が良く、運転温度領域(800～1000℃)においては脆化が殆ど見られない特徴を持つ。しかしながら、ブランケット材料の寿命が 200(dpa)とされているのに対し、約 10(dpa)以下に関するデータベースしかなく、重照射の材料評価が急務な状況にある^[20]。

1. 3. 1 節にて述べたが、現在、研究開発が進んでおり実現に近いブランケット構造は、低放射化フェライト鋼を用いた固体増殖方式と、バナジウム合金を用いた液体リチウム方式である。固体増殖方式は、トリチウム増殖材にリチウムを含むセラミック(Li_2O 、 Li_2TiO_3 、 Li_2ZrO_3 、 Li_4SiO_4 、 LiAlO_2 等)を用いて、冷却材に水もしくはヘリウムが考えられている。この方式は最も開発が進んでいる方式であり、実用炉への見通しと高性能化の可能性を持っているものである。液体リチウム方式は、冷却材である液体リチウムがトリチウム増殖材の役割も果たすものである。この方式は増殖材料の連続利用が可能であり、液体であるため照射損傷が軽微なことが利点として挙げられる。また冷却材の役割も果たすため、基本的に増殖材の温度を制御する必要がなく、増殖材料の定期的な交換が不要となる特徴をもつ^[17,21]。表 1.3 にブランケット候補材料の使用条件例を示す。

表 1.3 ブランケット第一壁での材料使用条件例^[16]

検討例	SSTR	ARIES-RS	Proto-DREAM
構造材	低放射化フェライト鋼 RFA(F82H)	バナジウム合金 V-4Cr-4Ti	SiC/SiC複合材料
冷却材	加圧水	液体リチウム	ヘリウムガス
出入口温度	285℃/325℃	330℃/610℃	500℃/800℃
最大熱流速	1 MW/m ²	0.48 MW/m ²	0.3 MW/m ²
最大中性子束	5 MW/m ²	5.6 MW/m ²	1.6 MW/m ²
許容中性子フルエンス	10 MWa/m ²	14 MWa/m ²	8 MWa/m ²

また低放射化フェライト鋼やバナジウム合金などが核融合炉構造材として提案された理由には、材料の潜在的低放射化性も当然ながら考慮されている。核融合炉構造材料として

使用後の処理・処分を考えると、誘導放射能が低いことが求められるからである。図 1.6 に炉停止後の放射能レベルの減衰を示す。これを見ると、316 ステンレス鋼は遠隔操作も出来ないほど放射能レベルが高くなっているが、核融合構造材として研究されている低放射化フェライト鋼、バナジウム合金、SiC の 3 種類の材料は、数十年の冷却により遠隔操作によるリサイクルが可能であることがわかる。この中でバナジウム合金は、低放射化フェライト鋼より早い段階で遠隔操作が可能になり、SiC より放射能レベルが低くなる。またバナジウム合金においては、不純物をさらに下げれば手作業による再加工、再利用も可能になると見込まれている[15]。

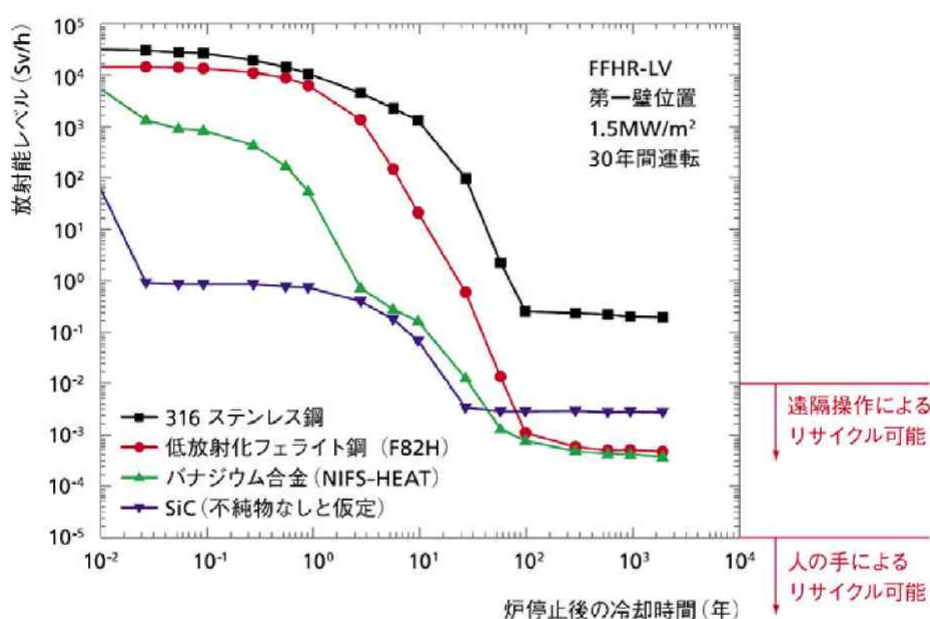


図 1.6 原子炉停止後の放射能レベルの減衰[15]

1. 3. 3 バナジウム合金における既存の研究

本節では、液体リチウム方式ブランケット候補材のバナジウム合金に焦点を当て、バナジウム合金における照射脆化に関する既存の研究について述べることにする。

照射に伴う脆化の研究は、核融合炉のブランケット候補材料に対しても行われており、V-4Cr-4Ti 合金においても BCC 金属であることから、照射による延性低下、DBTT の上昇が起こることが報告されている。Alexander^[22]らによって、V-4Cr-4Ti 合金へ中性子照射温度を様々に変化させ照射した後に、同一温度で引張試験を行った結果が報告されている。それによると照射温度が 400°C 以下になると、大きく硬化するとともに加工硬化と延びが消失することが報告されている。また、この延びが消失する現象は Rice^[23]らによって、微細組織観察を用いて詳細に議論されており、 270°C 照射材において照射により発生した欠陥集合体が高密度に形成されているが、転位が通過したところでは消失していることが確認さ

れており、欠陥集合体が失われたところに塑性変形が集中して起こり破断に至ることで、加工硬化を起こさずに延びが消失した原因になると考えられている(図 1.7 参照)。また Matsui^[13]らによって、室温付近における非照射のバナジウム合金中の含有成分を変化させたものの DBTT の検証が行われている。Matsui によると、高速炉用に開発された V-15Cr-5Ti 等の成分含有量が多い高強度の合金では高い DBTT を示すのに対し、クロムやチタンなどの濃度が 4% 付近の合金では、機械的強度は高濃度のものに比べてやや低いが、DBTT は極めて低いことが報告されている。また図 1.8 には、バナジウム、クロム、チタン系の合金の 1/3 寸法のシャルピー吸収エネルギーによる DBTT を合金元素の濃度を関数としてプロットしたものを示す。この図 1.8 から、V-(0-5)Cr-(4-5)Ti 組成範囲の合金は、非照射では液体窒素温度以下という低い DBTT を示していることが分かる。

バナジウム合金の問題点として挙げられる低温照射脆化は、不純物が転位への固着、または析出することが原因だと考えられている。そのため低温脆性の克服には不純物濃度の抑制が効果的と言われており、材料の高純度化、熱処理することによる母相中の不純物除去などが対策法として挙げられるが、内部不純物による固溶強化と析出硬化がなくなり高温強度の低下が懸念されている。そこで高温強度の低下と低温脆性のバランスを保つために高温強度の強化を目的として、V-4Cr-4Ti 合金などの微量添加物合金が開発されてきた。V-4Cr-4Ti 合金においては、Heo^[24,25,26]らにより析出硬化を起こす要因となる微細析出物発生に伴う、微細組織観察や機械的特性などが報告されている。

また核融合炉の D-T 反応時に発生するヘリウムによって、バナジウム合金中にキャビティであるヘリウムバブルが発生することが報告されており^[27]、バナジウム合金のみならず低放射化フェライト鋼においても、キャビティ(ヘリウムバブル、ボイド)が材料の塑性に影響を与えるため、Klueh や Shiba、Wakai らによって、ヘリウムの影響が調べられており^[28,29,30]、高温・高照射により、核変換によるヘリウム原子を生成し、それが集まってヘリウムバブルを形成し、それが結晶粒界等に移動することで脆化の原因となると考えられている。図 1.9 には加速器による α 粒子照射および B を添加した試料に $1.9 \times 10^{19}(\text{n/cm}^2)$ の熱中性子を照射し、 $\text{B}(\text{n}, \alpha)$ により生成したヘリウム量と伸びの関係を示している^[31,32]。図 1.9 から明らかなように、ヘリウム量の増加とともに脆化も促進されているのが分かる。

またバナジウム合金(V-O 合金)では、中性子照射によりボイドのみが発生すると Chuto^[33]らによって報告されており、406°C(679K)、520°C(793K)、600°C(873K)の各種温度条件にて中性子照射を行った後、20°C(293K)の温度条件にて引張試験を行った実験にて、材料硬化が認められると報告されている。

そこで次節では、バナジウム合金が BCC 金属であるということに注目し、V-4Cr-4Ti 合金において発生する析出物、ならびに、ヘリウムバブルやボイドなどのキャビティが材料硬化に影響を及ぼすことから、析出物やキャビティの性状、ならびに、それらが機械的性質へ及ぼす影響について述べることにする。

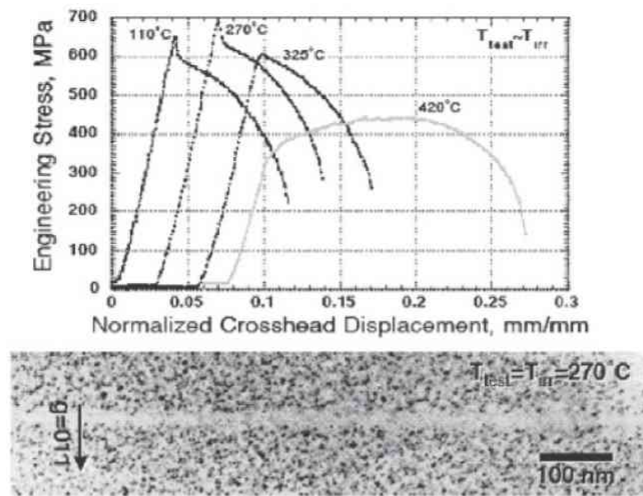


図 1.7 V-4Cr-4Ti 合金照射材の引張曲線に及ぼす照射温度(試験温度と同じ)の効果(上)、および 270°C照射、引張試験の後の微細組織(下)[19,22,23]

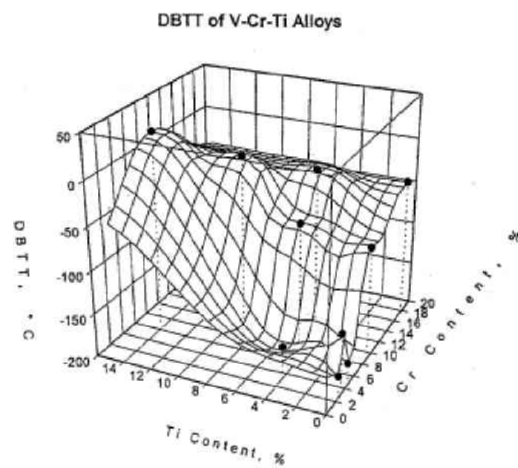


図 1.8 V-4Cr-4Ti 合金における DBTT の合金成分による変化[13]

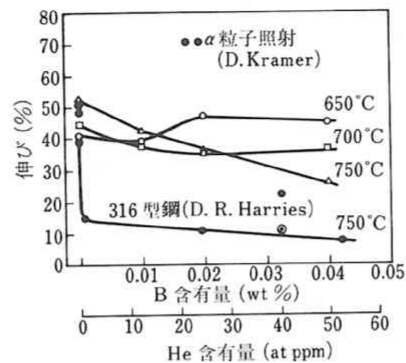


図 1.9 照射によって形成されたヘリウム量と脆化の関係^[18]

またこれまでの議論については、脆化と硬化について具体的な定義をせずに話を進めてきた。硬化量については、引張試験における降伏応力や硬さ試験によって得られた硬さ値などにより評価される物性値であり、また脆化量については、シャルピー衝撃試験などにより求められた脆さを評価する物性値である。一般的な金属材料の照射脆化においては、照射損傷により硬化が進行するとそれに伴って伸び量が減少するため、硬化と脆化は密接に関連し、 $\Delta DBTT$ や降伏応力の増加分 $\Delta\sigma$ の関係は比例関係であるという仮定を立てて^[34]、議論されるのが普通である。

例えば、硬化型(例えば析出物など)の因子により起こる脆化は、運動転位に対して照射欠陥が障害物として作用することで起こるが、通常、引張試験とシャルピー衝撃試験が行われる試験条件では、変形速度や温度条件などが異なる。従って、硬化と脆化が比例するという仮定は、運動転位と照射欠陥の相互作用機構が変形速度や温度に関係しない非熱活性化過程であることを前提としていることに注意しなければならない^[1]。

1. 3. 4 照射損傷組織、機械的特性変化に関する既存の研究

本節では、BCC 金属のバナジウム合金(V-4Cr-4Ti 合金)において脆化・硬化を起こすとされている析出物に関する性状、および機械的性質へ及ぼす影響について述べた後、バナジウム合金などの BCC 金属にて発生したヘリウムバブルやボイドなどのキャビティの性状、ならびに、機械的性質に及ぼす影響についての既存の研究報告例を述べることにする。

(1) 熱時効により形成されるチタン析出物の性状について

本研究にて用いているバナジウム合金(V-4Cr-4Ti)においては、熱時効により、Ti(OCN)の析出物が発生すると報告されている^[33,34]。バナジウム合金(V-4Cr-4Ti)におけるチタンの固溶度は4%に調整されており、微量である。バナジウム中に固溶したチタンは、置換型固溶原子として存在しており、空孔が拡散し得る温度ではチタン原子は空孔拡散により集まり析出する。析出の初期過程では整合析出物である。この整合析出物は、サイズが小さい

場合などに見られるような原子が規則正しく配列して形成している析出物であり、格子定数の違いからその周辺に整合ひずみを持ち、そのひずみの大きさは析出物サイズの増加に伴い増加する。またサイズの増加に伴い侵入型原子が発生するため、原子の不規則配列が起こり非整合析出物となる。一般的に非整合析出物のほうが、ひずみエネルギーが界面エネルギーより大きくなることにより粒子と母相の間に界面が発生するため、強度が高いとされている^[36]。この考え方は Ti(OCN)析出物にも当てはまることであり、析出の初期過程では整合析出物であり、熱時効時間の増加に伴い、非整合析出物が発生する。しかしながら、Ti(OCN)析出物は NaCl 構造(FCC 構造)と報告されており^[37]、バナジウム合金は BCC 構造であるため、基本的には非整合析出物となる。

(2) Ti(OCN)析出物の機械的性質に及ぼす影響

バナジウム合金のクロムとチタンの添加量を調整して機械的性質に与える影響を調査する研究は、今までにも行われている。従来の研究においては、TEM 観察などによるサイズや数密度に関する評価を行い、引張試験などから得られる降伏応力と比較するといったアプローチがとられている。そこで本項では、V-4Cr-4Ti 中の Ti(OCN)析出物における、これまでに得られてきた機械的特性に関する知見について述べる。

バナジウム合金を用いた際のブランケット材に要求される使用温度条件は、400～700℃の温度条件が要求される。本研究で取り扱う V-4Cr-4Ti 合金においては、先行研究^[25,35]などにより、標準的な熱処理条件などが定義されている。従って、定義されている熱処理条件を元に議論を進めることにする。

V-4Cr-4Ti における Ti(OCN)析出物の影響については、Chen^[25]らによって溶体化処理条件”1100℃×1hr(Solution Annealed、以下、SA)”と、熱時効条件”1100℃×1hr+600℃×20hr (Solution Annealed and Aged、以下、SAA)”でのビッカース硬さ値の測定や引張試験などが行われている。また微細組織観察においては、Chen や Zheng^[25,26]らによって SAA の条件にて発生した微細析出物を TEM にて撮影した写真などが掲載されており(図 1.10 参照)、Muroga^[35]らによって SAA の条件に追加熱時効を施し発生した Ti(OCN)析出物のサイズや数密度などが示されている(図 1.11 参照)。また Chen^[25]らは、SA の熱処理後、熱時効温度が 750℃の一定の状態の時効時間を延ばした場合でのビッカース硬さ試験なども行っており(図 1.12 参照)、時効時間の増加に伴い、ビッカース硬さ値の減少と析出物サイズの増加が報告されている。

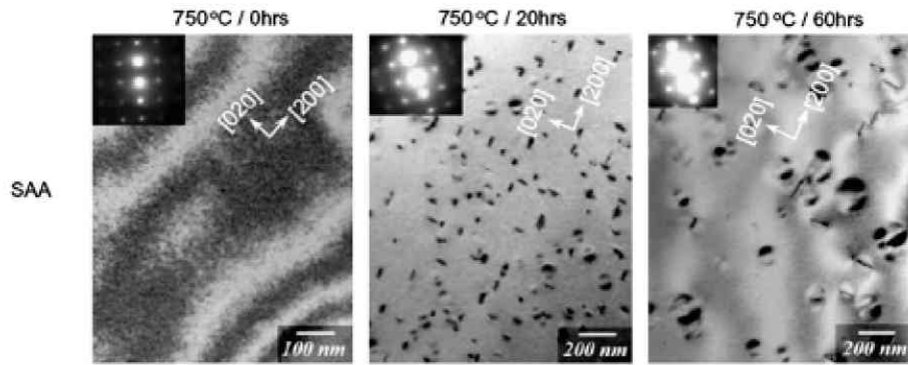


図 1.10 熱時効時間の増加に伴う析出物サイズの変化の TEM 写真^[25]

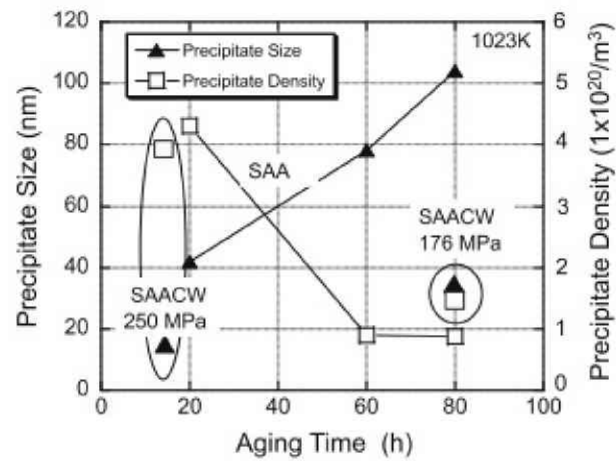


図 1.11 熱時効時間と析出物サイズ、体積数密度の関係^[35]

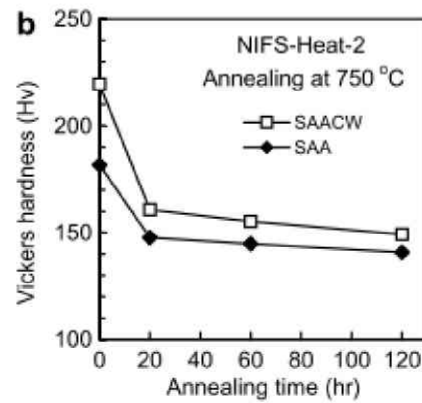


図 1.12 熱時効時間とビッカース硬さ値の関係^[25]

(3) イオン照射により形成されるキャビティの性状について

キャビティ(ヘリウムバブル、ボイド)に関する知見においては、BCC 金属のタングステンにヘリウムイオンを 8 keV にて照射した先行研究^[38,39]が Iwakiri らによって行われている。Iwakiri らの報告によると、低照射量では転位ループとヘリウムと原子空孔の複合体が形成されると報告されており、照射量が増加すると高密度のヘリウムバブルが観察され、ヘリウム照射中に形成されるヘリウムバブルのサイズや数密度は、強い温度依存性を示すと報告されている。図 1.13 の高照射領域における損傷組織では、照射温度が高いほど、大きいバブルが発生しているのが分かる。本実験では、純バナジウムにヘリウムイオンの照射を行うが、Van Veen^[40]によるとバナジウムに 1keV の加速電圧でヘリウムイオンを照射した試料を、熱的ヘリウム脱離分析法(THDS)にて分析したところ、ヘリウムの成分が確認され、また照射誘起欠陥も確認されたことから、キャビティ(ヘリウムバブル、ボイド)が発生すると報告されている。従って、本実験においてもヘリウムイオン照射により、純バナジウム試料にキャビティを発生させることができると判断できる。

キャビティであるバブルやボイドは、主に原子のはじき出しによって形成された空孔が集合体となり、どちらも形成されるが、その違いについては空孔集合体にガス原子の内圧がかかっているものはバブル、内圧がかかっていないものはボイドとされている。

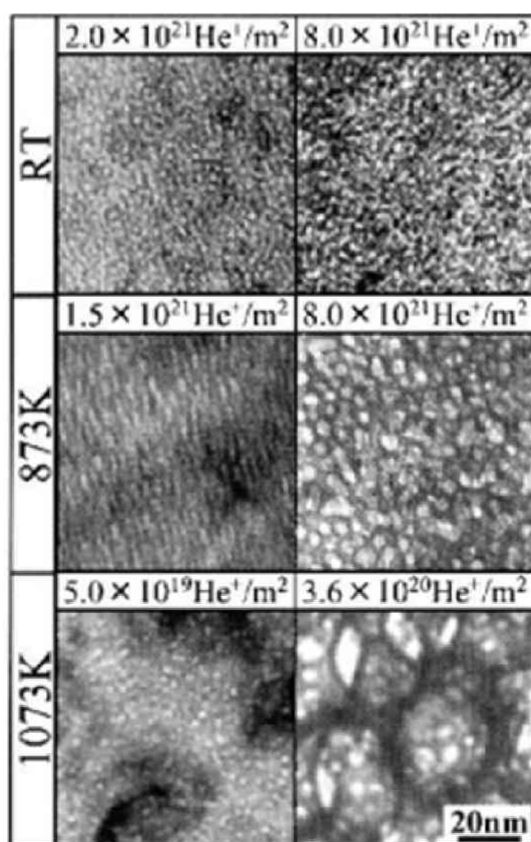


図 1.13 8KeV・He+イオンによるタングステン中のバブル形成の温度依存性^[38]

(4) キャビティが機械的性質に及ぼす影響

キャビティ(ヘリウムバブル、ボイド)が材料の脆化因子であることは、一般的に知られていることであり、これらは先行研究^[41,42]などにて、材料の脆化の一部の照射硬化に強い影響を与えると報告されている。

1. 3. 3 節にて述べたが、Chuto^[33]らによってバナジウム合金(V-O 合金)に各種温度条件にて中性子照射を行い、ボイドのみを発生させ、室温条件(20℃)にて引張試験を行った報告がなされており、ボイドの発生により材料硬化が起きていると報告されている。

また前述の 1. 3. 4 節 (3) 項でも示したが、Iwakiri^[38]らによってタングステンにヘリウムイオンを 8keV の条件にて照射した際の照射硬化の照射量依存性の報告がなされており(図 1.14 参照)、照射によるヘリウムバブルの発生により材料硬化が認められている。具体的には図 1.14 に示されるように、照射温度は室温である 20℃(293K)と 600℃(873K)の 2 種類であり、室温の 20℃(293K)と 600℃(873K)の照射のいずれも照射量が一定以上になると、ヘリウムバブルの発生に伴って有為な硬化が確認されている。しかしながら、600℃(873K)照射の場合は、照射量が増加しても硬化に大きな変化が見られておらず、また室温照射の場合、照射硬化が一度は飽和の傾向を示すが、照射量が 2×10^{21} He⁺/m² を超えたあたりから急激な硬度の上昇が始まり、なお増加の傾向を示している。このように照射温度により硬化メカニズムは大きく異なることが示唆され、この場合においては、室温照射下ではヘリウムバブルの圧力は極めて高くなり、原子空孔が十分に動きえるほどの高温下ではバブルの圧力が低くなることから、このことが照射硬化機構の違いに大きく寄与していると報告されている^[38]。

またこれまでの議論のように、ブランケット候補材のバナジウム合金においても、照射に伴う硬化や脆化に対してさまざまな研究が行われており報告されている。しかしながら、これらの照射欠陥である析出物、キャビティにおいては、機械的特性と微細組織観察結果などに関するものが主であり、その硬化メカニズムの解明に関する研究は殆ど行われていないのが現状である。

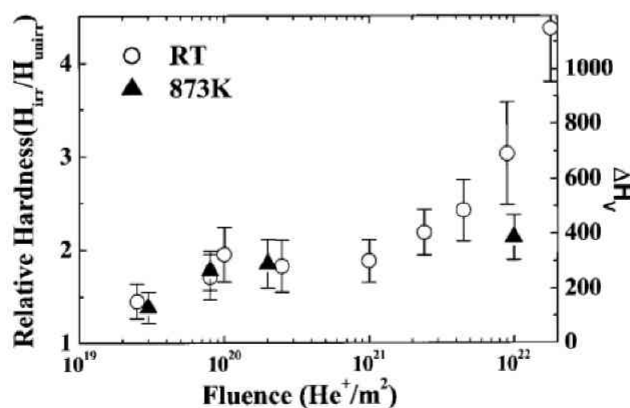


図 1.14 室温 20℃(293K)、600℃(873K)にて He⁺イオンを 8keV でタングステンに照射した場合の照射量依存性^[38]

1. 3. 5 照射欠陥が機械的性質に及ぼす影響

照射欠陥による照射硬化は、照射欠陥が運動転位の障害物として作用することに起因していると考えられている。この運動転位と照射欠陥との相互作用に関する研究においては、照射脆化機構の研究に限らず析出硬化などの研究においても多数行われている。このような研究においては、障害物の強度を数値化した障害物強度 α というパラメータを用いて表されており、材料の変形応力の増加分との関係は、以下の式にて求められるとされている^[43]。

$$\Delta \tau_c = \alpha \mu b (N_V d)^{\frac{1}{2}} \quad \cdots \text{式(1-4)}$$

ここで $\Delta \tau_c$ は変形応力の増加分、 α は障害物強度、 μ は剛性率、 b はバーガースベクトル、 N_V は障害物の体積数密度、 d は障害物の直径である。 μ 、 b は材料固有の物性値であり、 N_V や d は組織観察や分析などにより得られる値である。

しかしながら、従来の照射硬化の研究においては、実験における明確な定義付けがなされておらず、障害物強度 α は場合によっては、機械特性試験から得られる強度変化と微細組織観察による情報から計算される値との誤差を吸収・整合させるために用いられることもあり、取り扱いが曖昧なのが現状である。このような障害物強度の取扱いについては、照射硬化が起こる際、運動転位の障害物となる照射欠陥が複数存在することが曖昧になる大きな原因の一つであると考えられ、仮に障害物のサイズや数密度および構造などが明らかな場合には、機械的特性試験の結果との比較により、ある程度、正確な障害物強度 α を求めることは可能であると考えられる。しかし、通常の照射硬化の場合などは、複数の照射欠陥が存在しているため、それを系統別に検討することは困難であり、このことが中性子照射材において障害物強度の取扱いを困難にしているものと考えられる。

1. 4 計算機シミュレーションを利用した照射脆化機構の解明

1. 2 節、1. 3 節では、圧力容器鋼、および、ブランケット候補材のバナジウム合金における硬化の原理、および、機械的特性などについて述べてきた。照射脆化機構の研究分野においては、機械的特性などによる評価法以外に計算機シミュレーションにて評価を行う手法も存在する。そこで本節では、計算機シミュレーションの概要について述べた後、バナジウム合金の硬化因子である析出物やバブル、ボイドなどのキャビティに焦点を当て、これら障害物因子と運動転位の計算機シミュレーションにより報告されている相互作用に関する知見について述べる。

1. 4. 1 計算機シミュレーションによる研究^[4]

照射欠陥が巨視的な機械的性質に及ぼす影響の解明については、計算機シミュレーションなどによる脆化や硬化の原因となる析出物、キャビティ(バブル、ボイド)などの既存の脆化モデルや、微細組織観察と機械的特性を絡めた評価により算出された経験的なパラメー

タを用いるのにとどまっているのが現状であり、その検証のためには微視的スケールである運動転位と照射欠陥の相互作用などの硬化機構に関する知見を得ることが必要不可欠である。このような課題に関しては、最近の計算機シミュレーションによる研究が実験結果による知見と比べて著しく進展しており、これはコンピューターのハードウェアの発達とソフトウェアによる高速計算技術の発達などにより高い計算能力を得ることが可能となってきたからだと考えられる。

しかしながら、計算機シミュレーション研究においては発達したとしても、その能力および計算技術に制約があるため、微視的な照射損傷過程と巨視的な材料の機械的特性との関係を定量化するためには、時間および空間スケールで分類される計算手法を結合させた階層構造が作られる必要がある。これはマルチスケールモデリングと呼ばれ、計算機材料科学の分野において势力的に取り組まれている研究テーマである^[44,45]。照射硬化機構の解明を目的とした研究におけるマルチスケールモデリングの概念図を図 1.15 に示す。このうち、運動転位と照射欠陥の相互作用に関する計算機シミュレーションは分子動力学法と転位動力学法がある。以下にそれらの概論を述べる。

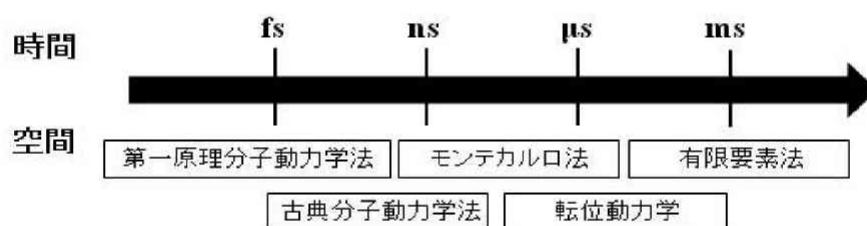


図 1.15 照射硬化機構におけるマルチスケールモデリングの概念図

(1) 分子動力学法とは

分子動力学(molecular dynamics: MD)法とは、全粒子における運動方程式を解くことによって単純な原子レベルの経路依存過程を模擬するシミュレーション手法である^[44,45]。特徴としては、転位や粒界の構造やエネルギーを対象とし、運動転位と照射欠陥を配置させ、空間にして Å~nm、時間にして $10^{-5} \sim 10^{-3}$ ps、原子数にして $10^3 \sim 10^9$ 個にて、運動転位と照射欠陥の相互作用を取り扱う計算機実験である。分子動力学法では、運動転位と照射欠陥との相互作用機構を計算セルにより求めるため局所的な情報になってしまうが、せん断応力や変位などのデータを得ることができる。

分子動力学による計算機実験から、運動転位と照射欠陥の相互作用に関する知見が多々報告されているが問題点もあり、実際の変形における運動転位の速度が九桁程度高い速度にて反応を起こしている計算が行われており、また得られている障害物の臨界せん断応力の値が、機械的特性試験などから得られた値と比べると、一桁程度異なっていることなどもあるため、現実的な反応機構をどの程度再現しているかについては、十分に検討する必要がある。

(2) 転位動力学法とは

転位動力学(dislocation dynamics: DD)法とは、転位論に基づき転位の運動を数値シミュレーションにより取り扱う手法である。具体的には転位を素片に分割し、各素片に作用する力を考慮してその運動方程式を解き、各転位素片の速度および位置情報を求め、転位の運動を模擬する計算方法である。転位動力学法は、二次元と三次元のシミュレーションに分けることができると報告されており、最近では計算機システムの発展と共に三次元シミュレーションを取り扱う研究に注目が集まっている。

このような分子動力学や転位動力学において報告されている運動転位と照射欠陥の相互作用に関する知見については、次節にて詳細に述べることにする。

1. 4. 2 分子動力学法、転位動力学法による知見

運動転位と照射欠陥の相互作用を対象とした計算機シミュレーションには、分子動力学法と転位動力学法があることは既に述べた。本節では分子動力学法と転位動力学法にて報告されている、運動転位と析出物、キャビティ(バブル、ボイド)の相互作用に関する知見について述べる。

(1) 分子動力学法における既存の研究

1) 運動転位と析出物の相互作用に関する分子動力学法による知見

分子動力学法における計算機シミュレーションの分野では、運動転位と析出物との相互作用に関するものは軽水炉の圧力容器鋼を対象としたものが多く、核融合炉のブランケット構造材を対象としたものは報告されていない。そこで下記には、MD による計算機シミュレーションにおいて析出物と運動転位の相互作用に関するこれまでに得られている知見について述べることにする。

例えば、Bacon や Osetsky^[12,46]らによって圧力容器鋼を対象とした鉄中の刃状転位と銅整合析出物に関する MD 計算機シミュレーションなどが行われており、それによると析出物サイズの変化に伴い、析出物と運動転位との相互作用が変化するとそのサイズ依存性が報告されており(図 1.16 参照)、また併せて、障害物の臨界せん断応力のサイズ、および温度依存性も報告されている(図 1.17、図 1.18 参照)。また鉄中でのらせん転位と銅整合析出物での MD 計算機シミュレーションが、Shim^[41]らによって報告されている。しかしながら、運動転位と析出物の MD 計算機シミュレーションでは、刃状転位に関するものが殆どであり、らせん転位に関する計算機シミュレーションの報告例は極めて少ない。これはらせん転位の場合には、転位が運動するすべり面が $\{110\}$ 面ではなく $\{112\}$ 面が運動しやすいなどの問題があるためであり、らせん転位の場合は境界条件の取り扱い方が刃状転位の場合と比較して複雑になることが主な原因であると指摘されている。今までに、鉄中における $\{110\}$ 面をすべり面としたらせん転位と銅析出物の相互作用に関する MD 計算機シミュレーションはなく、最近になり、 $\{112\}$ 面をすべり面とした転位と整合析出物の MD 計算機

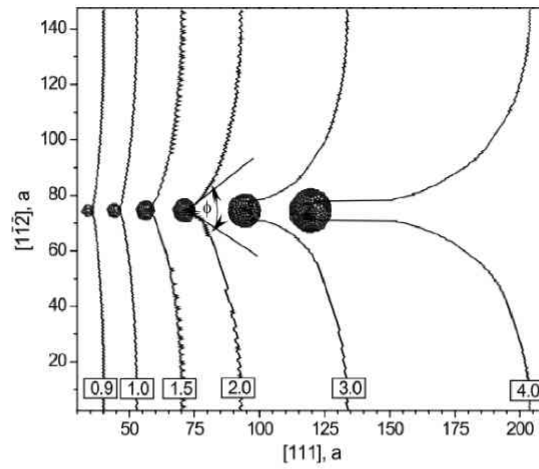


図 1.16 -273°C での異なる析出物サイズによる臨界せん断応力と(1-10)面上での転位線との関係^[12]

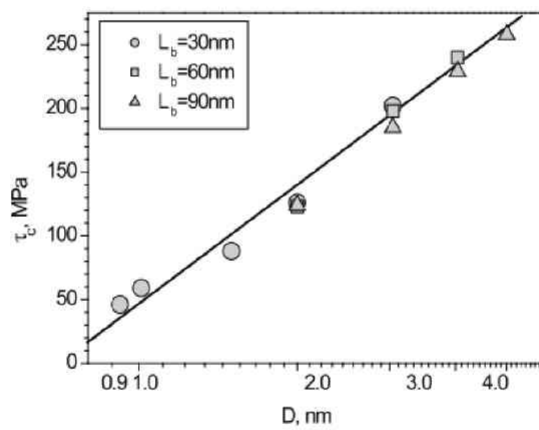


図 1.17 銅析出物の臨界せん断応力のサイズ依存性(図中の L_b は結晶粒サイズ) ^[12]

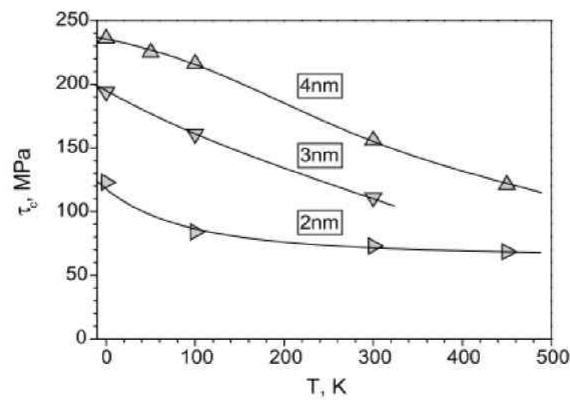


図 1.18 異なるサイズの析出物により得られた臨界せん断応力の温度依存性^[12]

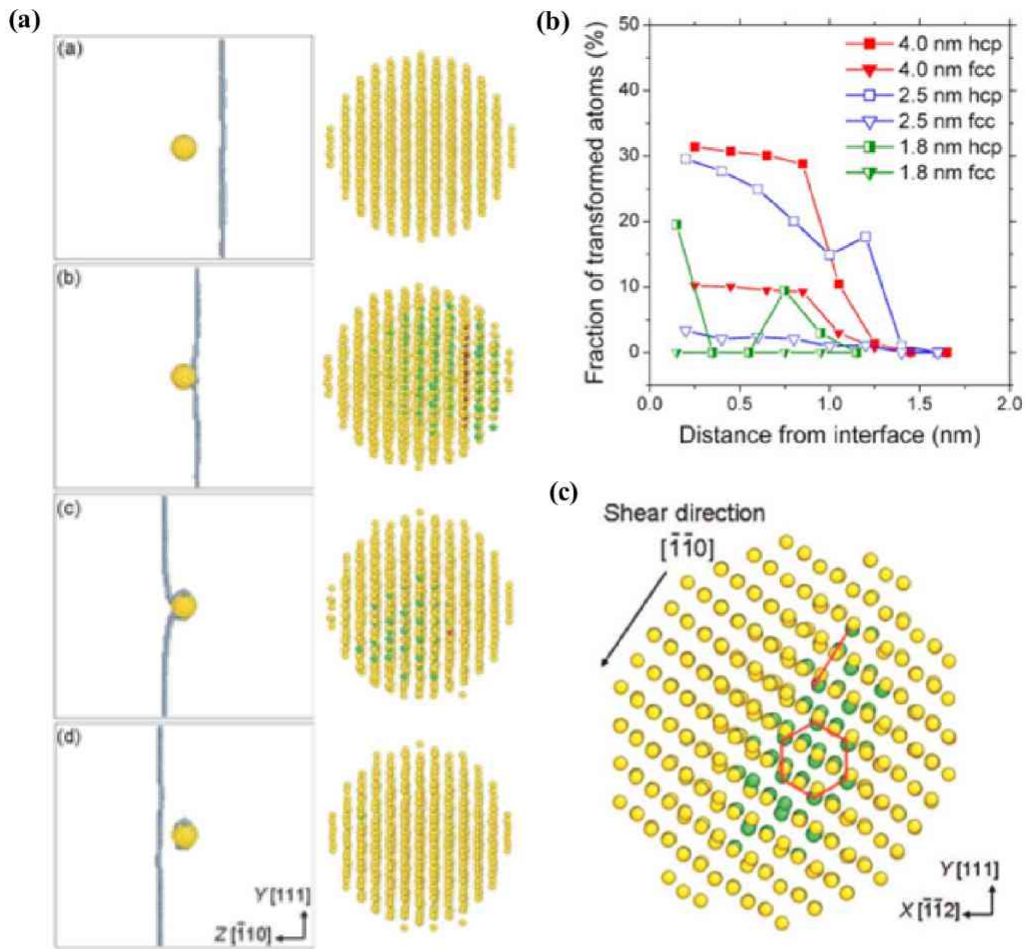


図 1.19 Shim らによるらせん転位と銅析出物の相互作用の計算結果(2.5nm の析出物とらせん転位の相互作用の計算結果を画像化したもの)[41]

シミュレーション(図 1.19)が、Shim らによって報告されている[1,41]。Shim らの行った計算機シミュレーションでは、試験温度は-263°C(10K)で BCC 構造の鉄中に、すべり方向[111]、すべり面 (11-2)のらせん転位と直径 1~4nm の BCC 構造を持つ銅整合析出物が配置されている。図 1.19 は、析出物サイズ 2.5nm で 1000MPa の応力が印加された場合のシミュレーション結果である。これを確認すると、らせん転位が析出物に近づくにつれ、析出物が変態して構造変化を起こしており、またオロワンループを残して運動転位が析出物を通過すると報告されている。また運動転位通過後は、析出物は BCC 構造に戻っている。図 1.19(b)には、らせん転位と析出物の表面までの距離と析出物中における変態した原子の割合が示されている。析出物がらせん転位の接近により変態する現象は、サイズが 2.5nm 以下では起こらず 2.5nm 以上で起こり、マルテンサイト変態が起こると報告されている。また Shim らは、このマルテンサイト変態は、せん断応力場にらせん転位の応力場が加わって引き起こされたと考察している。Shim らの結果では、らせん転位と析出物の相互作用では BCC 構造の弱い障害物である整合析出物でもサイズが 2.5nm 以上であれば変態により、変形機

構がオロワン機構になることを示しており、その障害物強度は刃状転位の場合よりも、らせん転位のほうが高くなることが示唆されている。

2) 運動転位とキャビティの相互作用に関する分子動力学法による知見

運動転位とキャビティ(バブル、ボイド)との相互作用に関する MD 計算機シミュレーションにおいても、鉄などの圧力容器鋼を対象としたものが多々報告されており、近年になり、核融合炉のブランケット構造材を対象としたものも徐々に報告されつつあるのが現状である。また運動転位とキャビティ(バブル、ボイド)との相互作用に関する MD 計算機シミュレーションでは、運動転位とボイドの相互作用についての報告例がほとんどであり、バブルのものに関する知見はあまり得られていない。

ボイドを対象とした MD 計算機シミュレーションには、例えば軽水炉の圧力容器鋼の Fe-Cr 鋼などにおいて、照射脆化の原因として報告されている照射欠陥のボイドや析出物における MD 計算機シミュレーションなどがあり、図 1.20 に示すように Osetsky や Bacon^[46]らにより、鉄中における銅析出物やボイドの刃状転位との相互作用に関する研究が行われている。また Terentyev らによって図 1.21 に示すように、ボイドのほうが析出物よりも強い障害物^[47]であると報告されており、また図 1.22 に示すように Bacon らによって、運動転位がボイドと析出物を通過する際の臨界せん断応力に温度依存性^[12]が見られることが報告されている。

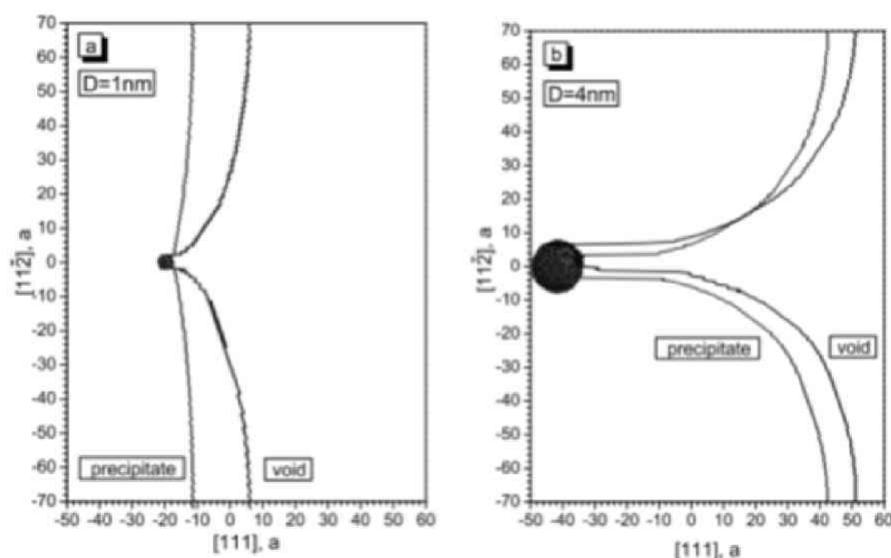


図 1.20 (a) 1nm の障害物、(b) 4nm の障害物における(1-10)面での転位形状
($T=-273^{\circ}\text{C}(0\text{K})$)^[46]

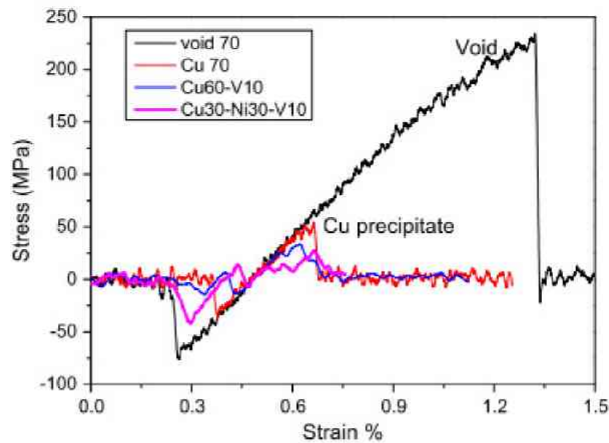


図 1.21 BCC 鉄中におけるボイドと銅析出物の臨界せん断応力の比較^[47]

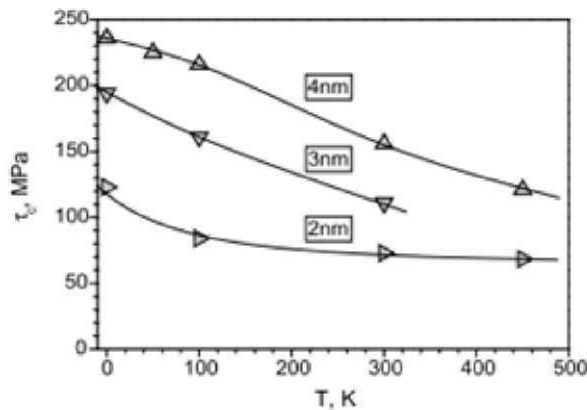


図 1.22 異なるサイズの析出物による臨界せん断応力の温度の影響^[12]

また近年では、同一すべり面上における運動転位と照射欠陥の相互作用から臨界せん断応力を算出する以外に、新たに運動転位と障害物の反応時にジョグの形成が起こり、交差すべりなどを起こすなど複雑な相互作用機構が報告がされている。

例えば Terentyev^[48]らは、低放射化フェライト鋼と同じ BCC 金属の鉄中における、らせん転位とボイドとの相互作用シミュレーションを行っており、らせん転位がボイドと相互作用を起こす際、らせん転位の上昇運動が発生し転位がボイドに侵入する入口部と通過する際の出口部とで、転位線の高さが異なると報告されている。また Lee^[49]らによっても、BCC 構造であるモリブデン中におけるらせん転位とボイドの相互作用に関する報告がなされており、らせん転位が交差すべりを起こし、転位のすべり面がボイドの入り口面と出口面にて異なるとの報告がなされている。また Hatano^[50]らは、FCC 金属の銅中における、らせん転位とボイドとの相互作用シミュレーションを行っており、らせん転位とボイドが反応した際には、交差すべりや二重交差すべりが起こると報告している。一方で Hafez^[51]らは、BCC 金属の α 鉄中における刃状転位とボイドとの相互作用シミュレーションを報告

しており、刃状転位がボイドと相互作用を起こしボイドを通過する際に、ジョグの発生が認められると報告している。

また報告例は少ないが、運動転位とバブルの相互作用に関する MD 計算機シミュレーションの知見も報告されている。Schaublin^[52]らは、鉄中における刃状転位とヘリウムバブルとの相互作用についての報告を行っており、運動転位がヘリウムバブルを通過する際はジョグを発生して通過し、障害物としてはボイドのほうがバブルより強い障害物であるとの報告がなされている。

（２）転位動力学法における既存の研究

１）運動転位と析出物の相互作用に関する転位動力学法による知見

転位動力学における計算機シミュレーションの分野においてもまた、運動転位と析出物の相互作用に関するものは圧力容器鋼を対象としたものが主である。例えば、三次元の DD 計算機シミュレーションの報告例としては Takahashi^[53]らによって、鉄中における刃状転位と銅析出物の相互作用に関する報告がなされているため、下記にその内容を示す。図 1.23 は、Takahashi らによって報告されている刃状転位と銅析出物における相互作用(カッティング機構)の例である。Takahashi によると運動転位と銅析出物が接触する際、運動転位が銅析出物に引き寄せられ、転位線が銅析出物内部に侵入し、運動転位が銅析出物を通過する際もまた図 1.23(c)のように、運動転位が析出物に引き寄せられ通過すると報告されている。また運動転位が析出物との間にて同一すべり面上でカッティング機構を起こすと、バーガースベクトルの分だけ銅析出物がスリップすることが報告されており、図 1.24 に示すように、そのせん断回数と臨界せん断応力の関係が示されている。また図 1.24 より、せん断回数が増加することで臨界せん断応力が低下しているのが分かる。

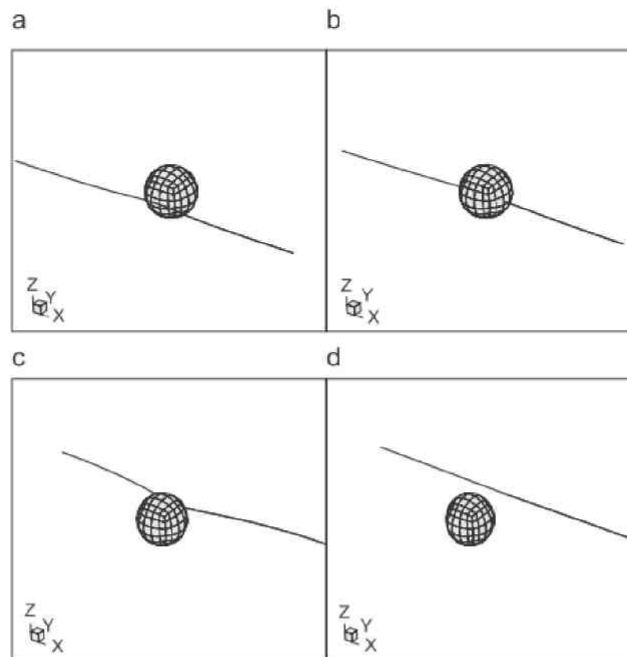


図 1.23 銅析出物 $d=3\text{nm}$ における刃状転位との相互作用^[53]

(a) 転位が析出物に接触する直前、(b) 転位が析出物中にある状態、(c) 転位が析出物から離れる直前、(d) 転位が析出物から離れた状態。

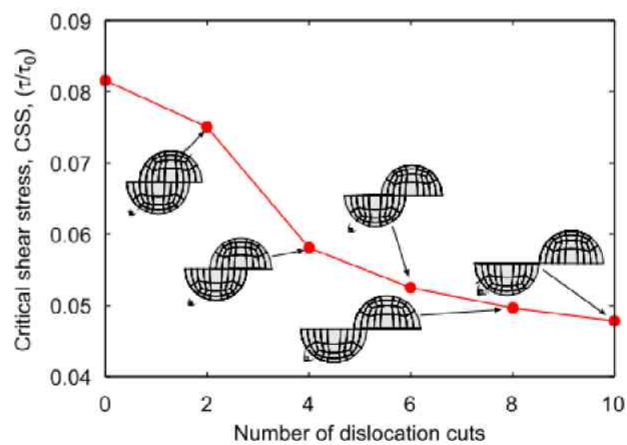


図 1.24 銅析出物をせん断する際の転位のカッティング回数と臨界せん断応力との関係^[53]

2) 運動転位とキャビティの相互作用に関する転位動力学法による知見

キャビティ(バブル、ボイド)における三次元的なDD計算機シミュレーションにおいては、Yoshiie^[54]らによってニッケル中での運動転位とボイドの相互作用に関する報告がなされており、運動転位がボイドと相互作用を起こすことによって変化する応力-ひずみ曲線などが示されている。図 1.25 には DD シミュレーションの概略図を、図 1.26 には DD シミュレーションによる応力-ひずみ曲線を示す。また他には Ghoniem^[55,56]らにより、運動転位と転位ループとの相互作用に関する DD 計算機シミュレーションなども報告されている。

一方で Naveen^[56]らによって、核融合炉のブランケット構造材を想定して Fe-Cr 鋼中の運動転位とヘリウムバブルの相互作用についての報告が行われている。Naveen らの報告によると運動転位とヘリウムバブルの相互作用では、運動転位とボイドとの相互作用と反応形態が類似しており、またサイズが大きくなるにつれ、臨界せん断応力も増加するサイズ依存性が報告されている。

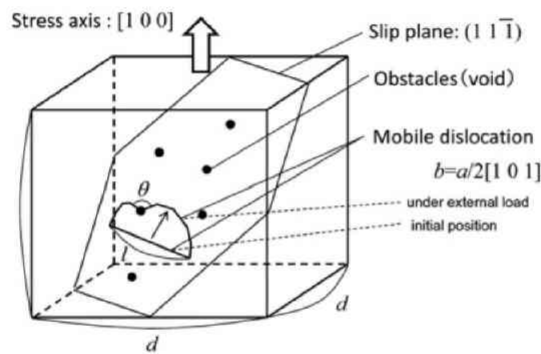


図 1.25 DD シミュレーションによるモデル結晶の概略図^[54]

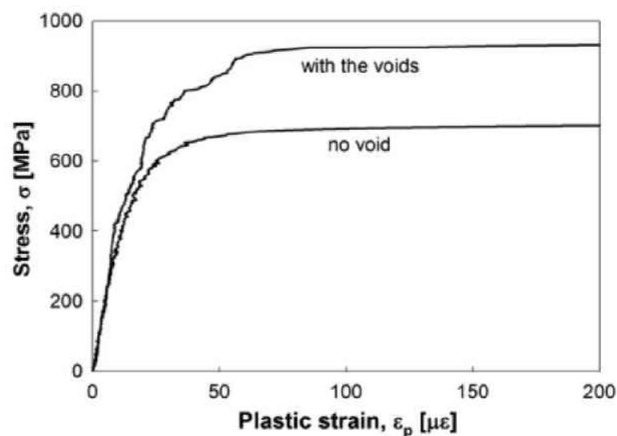


図 1.26 DD シミュレーションから得られた応力-ひずみ曲線^[54]

1. 4. 3 計算機シミュレーションに関する信頼性

照射脆化研究の分野においては、未だに硬化メカニズムについて原子論的な話になるため、実験的研究が不足しているのが現状であり、計算機シミュレーションによる知見と実際の実験結果とを互いに比較・検証し合いながら取り扱う現象への理解を深めるというアプローチが必要不可欠である。照射脆化研究分野での計算機シミュレーションに関しては、運動転位と照射欠陥(例えば析出物、キャビティなど)の相互作用メカニズムに関するシミュレーションが精力的に行われており、これまでの転位論によるモデルでは予測できなかったような知見が得られつつある。しかしながら、計算機シミュレーションにおいて考慮すべき因子の検討や、計算により得られる定量的結果が、実際の機械的性質を説明するのに信頼できる値であるのかといった検証の重要性も今後増加し続けることが予想される。このようなシミュレーション結果を検証する為には、より高精度な実験手法による知見が必要であるが、シミュレーションにより得られる知見と比較すべき実験的知見が圧倒的に不足しているのが現状である^[1]。

1. 5 TEM 内引張『その場』観察法

照射脆化研究においては、微視的スケールの照射損傷に関する知見と、それによる巨視的な機械的性質の変化を関連づけることが重要であるが、複数の因子が影響しているため、今まで障害物強度などの相関パラメータを精度良く得ることは困難であり、計算機シミュレーションにより得られる知見のほうが進展しているのが現状である。一方で障害物強度を高精度に求める方法として、TEM の中で照射等を施した試料を引張り、運動転位と障害物の反応を直接観察する TEM 内引張『その場』観察法が提案されている。

そこで本節では、TEM 内引張『その場』観察法における既存の研究、ならびに、TEM 内引張『その場』観察法の優位性などについて述べる。

1. 5. 1 TEM 内引張『その場』観察法の既存の研究

TEM 内引張『その場』観察法は、その実験手法については特にめずらしいものではなく、これまでも多くの研究例が報告されている。古いものでは、1960 年代にて Saka らにより TEM 内引張『その場』観察法の確立^[57~63]や、その手法を用いた運動転位に関する研究^[64~67]が精力的に行われている。これらの研究により、転位のすべり速度や転位同士の反応など、それまで機械的性質の変化や TEM 観察などによる静的評価などから間接的に得られ、モデル化されていた運動転位の挙動が、TEM 内引張『その場』観察法により調査・実証されている。また 1970 年代には、Matsui らが BCC 金属におけるすべり変形について、“unexcept slip”の検証実験に TEM 内引張『その場』観察法を用いて行っており^[68]、Louchet と Kubin らにおいては、BCC 金属の低温時の変形における転位同士の反応と加工硬化について、TEM 内引張『その場』観察法により得られた知見をもとに考察を行っている^[69]。しかしながら、TEM 内引張『その場』観察法は古くから行われている実験手法では

あるものの、その実験方法については難易度が高く、高度な熟練を要するために、目立った報告がされていないのが現状であった。しかし近年、新材料開発に伴うナノスケールの研究が盛んに行われるのに従い、TEM 内引張『その場』観察法を用いた研究報告も行われるようになってきている。

例えば、Nogiwa^[70,71]らは、室温付近における Fe-Cu 合金を熱時効させ発生した銅析出物と運動転位との相互作用を研究していたり、また Caillard^[72]らは、室温付近にて純鉄中に転位ループが発生する際の応力計算を運動転位の挙動を元に行っている。また Haussler^[73,74]らは、酸化物分散強化型(Oxide Dispersion Strengthened)合金における運動転位と酸化物粒子の相互作用の研究を行っていたり、葉英華^[75]らは、粒子分散強化 Al 合金の高温変形におけるしきい応力に関する研究などを行っている。

また最近では、集束イオンビーム(Focused ion beam : 以下 FIB)加工を利用したマイクロサンプリング技術などに代表される試料作製技術に関する研究も盛んに行われている。例えば、Dehm^[76]らによって、ポリイミド上に単結晶の Al 薄膜を乗せた試料において FIB 加工を用いた TEM 内引張試料作製の提案などもなされている。

1. 5. 2 TEM 内引張『その場』観察法の優位性

前節にて述べたように、TEM 内引張『その場』観察法では、微細組織観察や機械的特性試験では得られない多くの情報が得られる。照射メカニズムの定量的な解明に関する研究では、実験的な手法による知見が必要不可欠であることは広く認識されており、また最近の計算機シミュレーションにより得られた様々な知見を検証するためにも重要な位置づけを持っている。TEM 内引張『その場』観察法を用いることで、照射欠陥との相互作用メカニズムに関する知見を得ることができる。しかしながら、今までに TEM 内引張『その場』観察法による研究報告例は少ない。その背景には、TEM 内引張『その場』観察法がもともと高度な熟練を要する実験技術であること、1 フレーム毎の画像解析に多くの人手による作業を要すること、放射化した試料を扱う照射硬化の実験は専用の特別な設備を必要とすること、通常の非照射材を用いた実験よりも実験手順が多くなることなどによる実験難易度の高さが原因だと考えられる。

今までの運動転位により変形挙動を調べる研究手法は、引張試験前後における組織観察が主であったが、この手法で観察されるのは応力が印加されていない状態での転位形状であり、機構論的な運動転位と障害物の間の相互作用の様子や、応力印加時の障害物により張り出した転位形状を観察することができないため、得られる情報は制限されたものにならざるを得なかった。また、どのように材料硬化が起こっているかなどの情報が得られないため、硬化の傾向性は把握することができたが、経験的なパラメータに頼らざるを得ないところがあった。TEM 内引張『その場』観察法では、試料に直接、引張力を加えるため、引張応力下での運動転位と照射欠陥の相互作用を直接観察することが可能となり、今まで得られなかった相互作用メカニズムに関する情報を得ることができるため、実験難易度が

高いことを差し引いても、微視的スケールにおける照射脆化の解明を行うための実験手法として、非常に有益な実験手法であると考えられる。

また他の手法としては、内部摩擦測定法や超音波減衰率測定法などが挙げられ、これらの手法では運動転位と固溶原子の相互作用も検出できるなど、極めて精度の高い評価が期待される実験手法であり、その特色を活かして原子炉構造材の非破壊検査法に利用する研究もなされている。しかしながら、これらの手法で得られるのは、運動転位によるエネルギー損失という間接的情報であるため、実験結果の解釈は複雑にならざるを得ない^[4]。TEM 内引張『その場』観察法は、このような実験から得られる実験結果の解釈を行う際にも有用な情報を提供することができると考えられ、それぞれの実験結果から得られる知見を相補的に考察することで、より高精度かつ信頼性の高い定量的評価が可能となるものと思われる。従って、TEM 内引張『その場』観察法により得られる知見は、非破壊検査法の確立においても重要な役割を果たすことができると考えられる。

TEM 内引張『その場』観察法における具体的な考え方は、2. 2 節にて、実験手順や解析方法については、Nogiwa^[4]らによって提案されているので、その手順などは、2. 6 節や 2. 7 節にて具体的に説明させて頂くことにする。

1. 6 本研究の目的

照射脆化機構の研究においては、「照射硬化に寄与する照射欠陥と運動転位との反応形態・性状の解明」と「照射欠陥がもたらす機械的性質の変化への定量的な解明」の 2 段階にわたって考察していく必要がある。もちろん、照射脆化機構の解明を目的とした研究はこれらの段階のどちらかに完全に分類されるものではない。双方について検証し合いながら、最終的には微視的スケールで形成される照射欠陥のうち、巨視的な機械的性質の変化となりうる因子を特定し、それを定量的に説明することが最終的な目標であると考えられる。前述までに述べてきたように、軽水炉での圧力容器鋼(例えば、A533 鋼)、ならびに、核融合炉でのブランケット候補材料(例えば、V-4Cr-4Ti 合金)のいずれにおいても、高経年化に伴う特性劣化といった点は共通の問題である。また A533 鋼、V-4Cr-4Ti 合金はいずれも BCC 金属である。一方で圧力容器鋼に関しては、組織観察や機械的特性試験、計算機シミュレーションなど、今までに照射損傷に対する十分な知見が得られてきているが、ブランケット候補材料においては、照射損傷に関する十分な知見が得られていない。また TEM 内引張『その場』観察法による研究報告についても、1. 5. 1 節でも述べたように、圧力容器鋼における研究報告は行われているが、核融合炉のブランケット候補材における研究報告例は皆無である。従って、ブランケット候補材においては、照射欠陥がもたらす機械的性質への関係には経験的なパラメータが用いるのにとどまっており、その結果を検証すべき実験による知見が不十分であると考えられる。

以上のような背景のもと、本研究では BCC 構造のブランケット候補材のパナジウム合金に焦点を当て、TEM 内引張『その場』観察法を用いることで、純パナジウムやパナジウム

合金中における運動転位と照射欠陥の相互作用を関連づけるパラメータ、障害物強度 α を実験的に取得することを目的とした。また TEM 内引張『その場』観察法では、観察困難な微小な障害物においても障害物強度も求めることができる特徴を持つため、その特徴を活かし、微小な障害物(析出物やキャビティ)における障害物強度を求めることを目的とした。

V-4Cr-4Ti 合金においては、高温強度の低下と低温脆性のバランスを保つために、高温強度の強化を目的として微量添加物合金が開発され、原子炉の運転による高温環境下での経年化に伴い観察が困難なサイズの析出物が発生し、それが材料の脆化に影響すると報告されている。しかしながら、V-4Cr-4Ti 合金での析出物による脆化・硬化メカニズムに関する知見については、具体的な情報が得られていない。そこで本研究では、第一の目的として、V-4Cr-4Ti 合金の析出物における硬化メカニズムを解明することとした。V-4Cr-4Ti 合金をブランケット材に用いる場合に要求される温度条件としては、400~700℃の温度条件が要求^[77]されているため、実際の温度条件として考えられる 600℃にて熱時効を行い、微細析出物を発生させ、TEM 内引張『その場』観察法を用いて析出物発生に伴う運動転位との相互作用メカニズムの解明、および、障害物強度 α のパラメータを用い、析出物発生に伴う硬化量を定量的に求め、TEM 内引張『その場』観察法から得られたデータと機械的特性試験などから得られたデータとの比較を行った。また併せて、析出物のサイズに障害物強度 α や硬化量がどのように影響するかも調べるため、熱時効条件の異なる種類のものを作製し、サイズ依存性を調べた。

またバナジウム合金のみならず低放射化フェライト鋼においても、D(重水素)—T(トリチウム)反応にて、中性子とヘリウムの発生によるキャビティ(ヘリウムバブルやボイド)の発生が照射硬化と DBTT の上昇を起こすと報告されている。しかしながら、キャビティの硬化メカニズムに関する知見については今まで皆無であるため、本研究では、第二の目的として、キャビティによる材料の硬化メカニズムを解明することを目的とした。具体的には、ヘリウムバブルまたはボイドが発生すると報告^[78]されている 600℃にてヘリウムイオン照射を行い、これらのキャビティを発生させ、TEM 内引張『その場』観察法を用いてキャビティ発生に伴う運動転位との相互作用メカニズムの解明および、障害物強度 α を定量的に求めた。また併せて、障害物強度 α のサイズ依存性を調べるために、ヘリウムイオン照射後に追加熱処理を加えたものを作製し、比較を行った。またキャビティによる硬化メカニズムの解明には、試料に BCC 金属の純バナジウムを用いて実験を行った。

一方で障害物強度 α は、先行研究^[33,37,79]などにより V-4Cr-4Ti 合金での析出物発生に伴う、機械的特性試験による降伏応力の増加分、および、微細組織観察による析出物サイズ、体積数密度の測定などから 0.2~0.5 と報告されており、またキャビティ(ヘリウムバブル、ボイド)においては、計算機シミュレーション^[12,46,80]などから、障害物強度の最大値である 0.8 と報告されている。従って、これらの先行研究にて報告されている障害物強度の値と本実験により得られた障害物強度の値との比較を行い、従来の障害物強度の値が妥当であるかの検討も行った。

第1章 引用文献

- [1]. 野際公宏, 東北大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻, 博士論文 (2006).
- [2]. Annual Book of ASTM Standards, vol. 01. 04. 262.
- [3]. 梶原佑介, 福井大学大学院工学研究科原子力・エネルギー安全工学専攻, 修士論文 (2012).
- [4]. E.D. Eason, J.E. Wright and G.R. Odette, “Improved Embrittlement Correlations for Reactor Pressure Vessel Steels”, NUREG/CR-6551, (1998).
- [5]. 電気技術規程 JEAC 4201 ”原子炉構造材の監視試験法”.
- [6]. U. Potapovs et al., Nuclear applications 6, 1 (1969) 27.
- [7]. Hawthorne, ASTM STP, 484 (1970) 96.
- [8]. 井須良麦, 福井大学大学院工学研究科原子力・エネルギー安全工学専攻, 修士論文 (2012).
- [9]. 和泉修編集, 社団法人日本金属学会 “原子力材料 講座・現代の金属学 材料編”.
- [10]. 長谷川晃, J. Plasma Fusion Res., Vol. 81, No.1 (2005) 36-40.
- [11]. D.J. Bacon, Yu.N. Osetsky, Mater. Sci. and Eng. A., 400-401 (2005) 353-361.
- [12]. D.J. Bacon, Yu.N. Osetsky, J. Nucl. Mater., 329-333 (2004) 1233-1237.
- [13]. 松井秀樹, 核融合炉用バナジウム合金開発の現状, プラズマ・核融合学会誌 第 70 巻 第 8 号 1994 年 8 月.
- [14]. 核融合とは? : <http://p-grp.nucleng.kyoto-u.ac.jp/fusion/>
- [15]. プラズマ・核融合学会編 “プラズマエネルギーのすべて”, 日本実業出版社 (2007).
- [16]. 岩崎将大, 福井大学大学院工学研究科原子力・エネルギー安全工学専攻, 修士論文 (2012).
- [17]. 核融合炉ブランケットの研究開発の進め方 核融合炉会議計画推進小委員会
<http://www.aec.go.jp/jicst/NC/senmon/old/kakuyugo/siryo/siryo137/siryo2.htm>
- [18]. 井形直弘, ”核融合炉材料”, 培風館.
- [19]. 若井栄一, 室賀健夫, 長谷川晃, J. Plasma Fusion Res., Vol.84, No.9 (2008) 571-582.
- [20]. 長谷川晃, J. Plasma Fusion Res., Vol.81, No.1 (2005) 36-40.
- [21]. 實川資朗, ”核融合炉開発と照射損傷課題”, J. Plasma Fusion Res., Vol84, No.5 (2008) 253-257.
- [22]. D.J. Alexander, L.L. Snead, S.J. Zinkle, A.N. Gubbi, A.F. Rowcliffe, W.S. Eatherly and E.E. Bloom, ASTM-STP, 1325,1119 (1999).
- [23]. P.M. Rice, S.J. Zinkle, J. Nucl. Mater., 258-263, 1414 (1998).
- [24]. N.J. Heo, T. Nagasaka, T. Muroga, J. Nucl. Mater., 325 (2004) 53-60.
- [25]. J.M. Chen, T. Nagasaka, T. Muroga, S.Y. Qiu, C. Li, N. Nita, J. Nucl. Mater., 374 (2008) 298-303.
- [26]. P.F. Zheng, T. Nagasaka, T. Muroga, J.M. Chen, Y.F. Li, Fusion Engineering Design,

86 (2011) 2561-2564.

[27]. Yuko Hirota, T. Yamada, Y. Yamauchi, T. Hino, T. Nagasaka, T. Muroga, Fusion Engineering Design, 81 (2006) 193-198.

[28]. R.L. Klueh and D.J. Alexander, J. Nucl. Mater., 187, 60 (1992).

[29]. K. Shiba and A. Hashinuma, J. Nucl. Mater., 283-287, 474 (2000).

[30]. E. Wakai et al., J. Nucl. Mater., 343, 285 (2005).

[31]. Suganuma, K., Kayano, H.: 日本金属学会(1981).

[32]. Kramer, D., Garr, K.R. and Pard, A.G.: Trans of AIME, 245 (1969) 1909.

[33]. Toshinori Chuto, Manabu Satou, Katsunori Abe, J. Nucl. Mater., 258-263 (1998) 1502-1506.

[34]. G.E. Lucas, G.R. Odette, P.M. Lombrozo and J.W. Sheckherd, in Effects of radiation on Materials, Proc. 12th Int. Symp., ASTM STP, 870, F.A. Garner and J.S. Perrin Eds, (ASTM, Philadelphia, 1985) 900-930.

[35]. T. Muroga, T. Nagasaka, J.M. Chen, Y.F. Li, H. Watanabe, J. Nucl. Mater., 386-388 (2009) 606-609.

[36]. 木村宏, “材料強度の考え方”, (1998), アグネ技術センター.

[37]. Ken-ichi Fukumoto, H. Matsui, Y. Candra, K. Takahashi, H. Sasanuma, S. Nagata, K. Takahiro, J. Nucl. Mater., 283-287 (2000) 535-539.

[38]. 岩切宏友, Journal of Plasma and Fusion Research, Vol.81, No.1 January 2005.

[39]. H. Iwakiri, H. Wakimoto, H. Watanabe and N. Yoshida, J. Nucl. Mater., 258-263, 873 (1998).

[40]. A. van Veen, H. Eleveld, M. Clement, J. Nucl. Mater., 212-215 (1994) 287-292.

[41]. Jae-Hyeok Shim, Y.W. Cho, S.C. Kwon, W.W. Kim and B.D. Wirth, Appl. Phys. Lett., 90 (2007) 021906.

[42]. Yu. N. Osetsky, D. J. Bacon, Mater. Sci. Eng. A., 400-401 (2005) 372-377.

[43]. R.E. Stoller, S.J. Zinkle, J. Nucl. Mater., 283-287 (2000) 349.

[44]. D. Raabe 著, 酒井信介, 泉聡志 訳, “コンピューター材料科学”, (2004), 森北出版.

[45]. 川添良幸, 三上益弘, 大野かおる, “コンピューター・シミュレーションによる物質科学”, (1996), 共立出版.

[46]. Yu.N. Osetsky, D.J. Bacon, J. Nucl. Mater., 323 (2003) 268-280.

[47]. Dmitry Terentyev, Lorenzo Malerba, Giovanni Bonny, A.T. Al-Motasem, M. Posselt, J. Nucl. Mater., 419 (2011) 134-139.

[48]. Dmitry Terentyev, Lorenzo Malerba, J. Nucl. Mater., 421 (2012) 32-38.

[49]. Hyon-Jee Lee, Brian D. Wirth, J. Nucl. Mater., 386-388 (2009) 115-118.

[50]. Takahiro Hatano, Tetsuya Kaneko, Yousuke Abe, Hideki Matsui, Phys. Rev. B., 77, 064108 (2008).

- [51]. S.M. Hafez Haghighat, J. Fikar, R. Schaublin, J. Nucl. Mater., 382 (2008) 147-153.
- [52]. R. Schaublin, Y.L. Chiu, J. Nucl. Mater., 362 (2007) 152-160.
- [53]. Akiyuki Takahashi, Nasr M. Ghoniem, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 56 (2008) 1534-1553.
- [54]. T. Yoshiie, T. Ito, H. Iwase, Y. Kaneko, M. Kawai, I. Kishida, S. Kunieda, K. Sato, S. Shimakawa, F. Shimizu, S. Hashimoto, N. Hashimoto, T. Fukahori, Y. Watanabe, Q. Yu, S. Ishino, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 269 (2011) 1740-1743.
- [55]. N.M. Ghoniem and L.Z. Sun, Phys. Rev. B., 60 (1999) 128.
- [56]. N. Naveen Kumar, P.V. Durgaprasad, B.K. Dutta, G.K. Dey, Computational Materials Science, 53 (2012) 258-267.
- [57]. T. Imura, H. Saka and N. Yukawa, Japan. J. Appl. Phys., 8 (1969) 405.
- [58]. H. Saka and T. Imura, Japan. J. Appl. Phys., 8 (1969) 406.
- [59]. H. Saka, T. Imura and N. Yukawa, Japan. J. Appl. Phys., 10 (1971) 1.
- [60]. H. Saka, K. Noda and T. Imura, Japan. J. Appl. Phys., 11 (1972) 1357.
- [61]. H. Saka, K. Noda and T. Imura, J. Phys. Soc. Japan, 33 (1972) 1173.
- [62]. H. Saka, K. Noda, K. Matumoto and T. Imura, Japan. J. Appl. Phys., 12 (1973) 10.
- [63]. H. Saka, K. Noda and T. Imura, J. Phys. Soc. Japan, 32 (1972) 289.
- [64]. H. Saka and T. Imura, Japan. J. Appl. Phys., 9 (1970) 1185.
- [65]. H. Saka and T. Imura, J. Phys. Soc. Japan, 32 (1972) 702.
- [66]. H. Saka, K. Noda and T. Imura, Transactions ISIJ, 12 (1973) 318.
- [67]. H. Saka, K. Noda, K. Matsumoto and T. Imura, Scr. Metall., 9 (1975) 499.
- [68]. H. Matsui, H. Saka, K. Noda, H. Kimura and T. Imura, Scr. Metall., 8 (1974) 467.
- [69]. F. Louchet and L.P. Kubin, Philos. Mag., A39 (1970) 433.
- [70]. K. Nogiwa, T. Yamamoto, K. Fukumoto, H. Matsui, Y. Nagai, K. Yubuta, M. Hasegawa, J. Nucl. Mater., 307-311 (2002) 946-950.
- [71]. Kimihiro Nogiwa, Nobuyasu Nuta, Hideki Matsui, J. Nucl. Mater., 367-370 (2007) 392-398.
- [72]. D. Caillard, Acta Mater., 58 (2010) 3493-3503.
- [73]. D. Haussler, B. Reppich, M. Bartsch, U. Messerschmidt, Mater. Sci. Eng. A., 309-310 (2001) 500.
- [74]. D. Haussler, M. Bartsch, U. Messerschmidt and B. Reppich, Acta Mater., 49 (2001) 3647.
- [75]. 葉英華, 中島英治, 栗下裕明, 後藤正治, 吉永日出男, 日本金属学会誌 52 (1988) 1246.
- [76]. G. Dehm, M. Legros, B. Heiland, J. Mater. Sci., (2006) 41:4484-4489.

- [77]. 長谷川晃, 土屋邦彦, 石塚悦男, 日本金属学会誌, Vol.47, No.8 (2005).
- [78]. A. van Veen, H. Eleveld, M. Clement, J. Nucl. Mater., 212-215 (1994) 287-292.
- [79]. K. Sakai, M. Satou, M. Fujiwara, K. Takanashi, A. Hasegawa, K. Abe, J. Nucl. Mater., 329-333 (2004) 457-461.
- [80]. Russell KC, Brown LM (1972) Acta Metall., 20:969-974.

第2章 原理、および実験方法

2. 1 はじめに

本研究では、TEM 内引張『その場』観察法から得られる運動転位と障害物との相互作用を定量的に取り扱うにあたり、転位の線張力モデルを採用している。そこで本章では、転位の線張力モデルにおける材料硬化の原理について述べた後、本研究に使用するバナジウムやバナジウム合金の基本的特性、材料硬化の主原因となる固溶強化や析出硬化、イオン照射の概略などについて述べる。またその後、TEM 内引張『その場』観察法に用いる実験装置、および、試料の作製方法や、TEM 観察に伴うすべり系の決定方法、転位が障害物に張り出した際の臨界張り出し角の測定方法などについても述べた後、機械的特性試験であるビッカース硬さ試験について述べることにする。

2. 2 転位の線張力モデルに基づく運動転位と障害物の相互作用について^[1~5]

運動転位と照射欠陥の相互作用は、転位論における粒子硬化モデルにより記述することが出来る。粒子硬化機構は転位の障害物となる粒子が転位によって、せん断されるかしないかで2種類に分けることができ、1つ目は、オロワン機構と呼ばれるものであり、図 2.1 に示されるように、粒子が硬く転位によって切られないとすると、転位に働く力が大きくなるつれ転位は粒子の間に張り出し、半円形の状態を越えれば粒子の間を通過していく。このオロワン機構が働いている場合には、粒子の間を転位が通過していくたびに粒子の周りに転位ループが残る。このループは、後から来る転位が粒子間を抜けようとするときに斥力を及ぼすから、実質的には粒子が大きくなったことになり粒子間隔が小さくなるため、変形が進むにつれて、オロワン応力の増加に伴う加工硬化が起こる。また 2 つ目は、粒子の種類によっては、ある程度まで転位が粒子の間に張り出すと、粒子をせん断する場合がある。この場合については、オロワン機構とは異なり、転位は粒子の周りに転位ループを残すことなく通過していく。

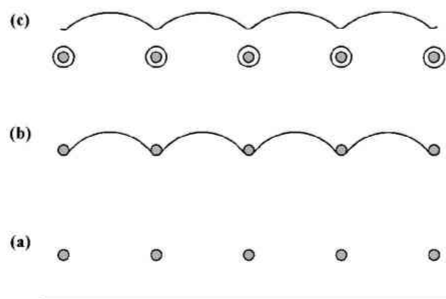


図 2.1 オロワン機構における障害物粒子と転位の関係^[5]

また転位が粒子を通過する場合、図 2.2 に示すように、転位が粒子の間に張り出して、粒子の両側の角度が ϕ になると、転位の線張力 T により粒子に力 f が働く。運動転位に対する障害物の抵抗力(以下では障害物強度とする)が弱い場合には、運動転位の張り出し角度 ϕ は 180° (ゼロ)に近づき、逆に障害物強度が大きい場合は $\pi/2$ に近づく。障害物粒子が配置されたすべり面上を転位が運動するのに必要な応力である臨界せん断応力は、張り出し角度(障害物強度)と障害物粒子間の距離： L_0 に依存する。これは粒子の分布が不規則な場合に、転位が粒子間隔が大きい場所から優先的に通過していくことに関係している。

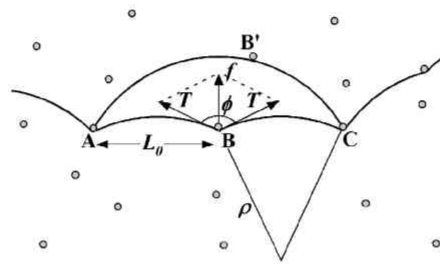


図 2.2 転位線が障害物粒子を切る場合の障害物と転位線の関係^[5]

2. 2. 1 転位の線張力

本研究では線張力モデルを採用しているが、線張力とは、曲がった転位がまっすぐになろうとする力のことであり、応力のもとで転位の運動を議論するときのもっとも基本的な概念の一つである。線張力を生じる原因には、パイエルス・ポテンシャルと弾性ひずみエネルギーの二つがある。一般的には転位の線張力というと、弾性ひずみエネルギーのほうを意味しているため、弾性ひずみエネルギーについて具体的に説明することにする。Foreman^[6]らによれば、直線状に伸びた転位の単位長さあたりの弾性ひずみエネルギー： E は次式で表される。

$$E = \frac{b^2}{4\pi} \cdot K \cdot \ln\left(\frac{R}{r_0}\right) \quad \dots \text{式(2-1)}$$

ここで b はバーガスベクトルの長さ、 r_0 は転位芯の半径、 R は転位の弾性ひずみエネルギーが及ぼされる外側の半径である。また K は結晶の弾性定数の関数であり、転位とバーガスベクトルのなす角 θ に依存する。等方弾性体を仮定した場合の K は以下のように定義される。

$$K = \mu \cdot \frac{1 - \nu \cdot \cos^2 \theta}{1 - \nu} \quad \dots \text{式(2-2)}$$

ここで μ は剛性率であり、 ν はポアソン比である。式(2-1)および式(2-2)は直線状に伸びた

転位の弾性ひずみエネルギーであるが、曲線転位の弾性ひずみエネルギーを考えた場合の厳密な定義は難しいが、近似的には R を障害物間隔程度の値にとるとよいとされている[1~3]。以上は、等方弾性体近似における依存性を考慮した場合の弾性ひずみエネルギーであるが、通常は簡便化のために、式(2-1)および式(2-2)について弾性ひずみエネルギーの方位依存性を無視することが多い。その場合の線張力: T は単位長さあたりの転位の弾性エネルギーであらわすことができ、以下の式で近似される[2]。

$$T = \frac{\mu b^2}{2} \quad \dots \text{式(2-3)}$$

弾性ひずみエネルギーについて方位依存性や弾性定数の結晶方位異方性を考慮した厳密な定義による線張力については、後の2. 8節にて詳細に述べることとし、次節では、近似式である式(2-3)を用いた場合について述べる[4]。

2. 2. 2 セン断応力の算出

(1) 粒子硬化と臨界せん断応力[5]

図 2.2 に示されるような線張力モデルにおいて、障害物に作用する力: f は次式で与えられる。

$$f = 2T \cdot \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) \quad \dots \text{式(2-4)}$$

転位が張り出して ϕ が小さくなるにつれ f は大きくなり、張り出し角がある臨界の角度に達して転位が障害物をせん断したとする。このときの臨界の張り出し角を ϕ_c とすると次式のように粒子の強度: f_c を表すことができる。

$$f_c = 2T \cdot \cos\left(\frac{\phi_c}{2}\right) \quad \dots \text{式(2-5)}$$

粒子をせん断するのに必要なせん断応力 τ_c は粒子の平均間隔 L_0 にも依存し、次式で定義される。

$$\tau_c = \frac{2T}{L_0 b} \cdot \cos\left(\frac{\phi_c}{2}\right) \quad \dots \text{式(2-6)}$$

ここで b はバーガースベクトルの長さ、 μ は剛性率、転位の線張力の近似式として、 $T \approx (\mu b^2)/2$ を用いると式(2-5)は

$$\tau_c = \frac{\mu b}{L_0} \cdot \cos\left(\frac{\phi_c}{2}\right) \quad \dots \text{式(2-7)}$$

となる。障害物粒子が硬く転位が粒子をせん断できない場合は、 $\phi_c = \pi/2$ となり、次式のように Orowan の式が導かれる。

$$\tau_c = \frac{\mu b}{L_0} \quad \dots \text{式(2-8)}$$

式(2-7)における L_0 は正方規則配列近似によるもので、しかも転位の進行方向と粒子の関係が図 2.3(a) のような場合である。この場合、 L_0 とすべり面上での障害物粒子の数密度： N_s の間には次のような関係が成り立つ。

$$L_0 = N_s^{-\frac{1}{2}} \quad \dots \text{式(2-9)}$$

しかしながら、障害物の配列は不規則であるのが普通である。この場合、障害物粒子の間隔も不規則になるため、次の 2 つの理由から臨界せん断応力は式(2-7)で与えられるものより小さくなる。1 つ目は、転位の張り出しの程度により転位がピン止めされる障害物の間隔が変化する影響である。具体的には、ある応力下では転位はある曲率半径をもって障害物の間で張り出すが転位に働く力が大きくなる程、曲率半径は小さくなり転位は大きく張り出すことになる。転位に作用する応力が高い場合(図 2.3(c))は、転位は大きく張り出しそれだけ次の障害物に接触する確率が高くなる。しかし、転位に作用する応力が小さいと(図 2.3(b))、転位は大きく張り出すことが出来ないため次の障害物に接触する確率は小さくなる。

また 2 つ目の理由は、転位線上での障害物の間隔のばらつきによる影響である。これまでの議論では、障害物間隔を平均値として取り扱ってきた。しかしながら、障害物の配列は不規則であるのが普通である。障害物の配列が不規則である場合には、それらの間隔は場所によって異なる。障害物間隔が大きい場所では抵抗応力が小さくなるため、そこから優先的に転位線は通過していくことになり、さらにある障害物をはずれた転位がすぐに次の障害物に接触しないような場合は、その場所では障害物間隔が広くなるので隣接する障害物の抵抗応力の値も低くなる。したがって、1 つの転位片がある障害物を乗り越えたとき、その近くのピン止め点でも転位片が連鎖反動的に障害物を乗り越える場合が考えられる。

図 2.4(a)のように、弱い粒子の場合には転位は直線に近い形で運動するところが観察される。また転位が一つの粒子から外れると自由な部分の長さが長くなるため、次に粒子から離脱するのは、その長くなった部分である確率が大きく、図 2.4(b)から、障害物粒子間隔の広いところを抜けてきた転位が狭いところに取り残されている部分を粒子から外していく様子が分かる。このような事情を考慮すると、臨界せん断応力を解析するのは非常に困難であるが、Kocks^[7]や Foreman^[8,9]らにより臨界せん断応力が数値的に求められている。正

方配列近似による粒子間隔を L_0 とすれば、不規則に分布した粒子の間の転位を運動させるのに要する応力 τ (有効応力) は、式(2-10)のようになる²⁾。

$$\tau = \frac{0.8\mu b}{L_0} \quad \dots \text{式(2-10)}$$

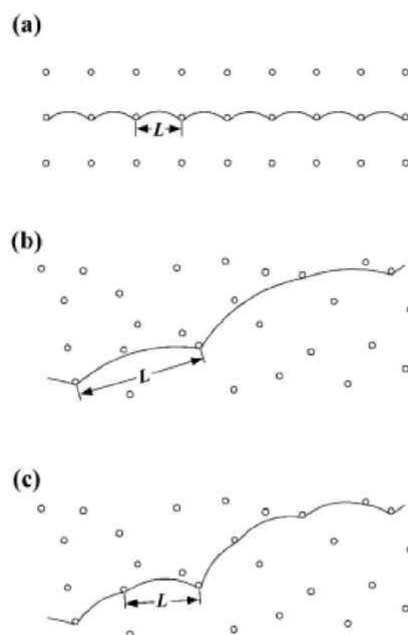


図 2.3 障害物粒子と転位線の関係 (a) 障害物粒子が正方配列の場合、(b) 障害物粒子が不規則配列であり、転位線の張り出しが小さい場合、(c) 障害物粒子が不規則配列で、転位線の張り出しが大きい場合⁵⁾。

また Foreman らは図 2.4 に示すように、ある臨界角: ϕ_c で定義される転位線に対する抵抗力を与えた障害物をすべり面上に平均間隔が $L(\text{bar})$ となるように、無秩序に配列させた二次元の計算セルを設定した。この障害物が配置された計算セルにおける転位の運動を計算するため、次のような約束にしたがって計算を行った。

- ・転位片に作用する抵抗応力は一定であり、転位片は図 2.2 に示されるような曲率半径をもって障害物間で張り出している。
- ・転位線がひっかかる障害物全てに対して張り出し角 ϕ を計算し、それが臨界角 ϕ_c よりも小さいときは転位片を静止させ、大きいときは転位片を通過させる。
- ・以上の過程を、実際に転位線の張り出しの大きさを決定している有効応力 τ のもとで繰り返し、全ての転位が静止した場合は、 τ の値をわずかに増加させて再び同様の計算を繰り返す。

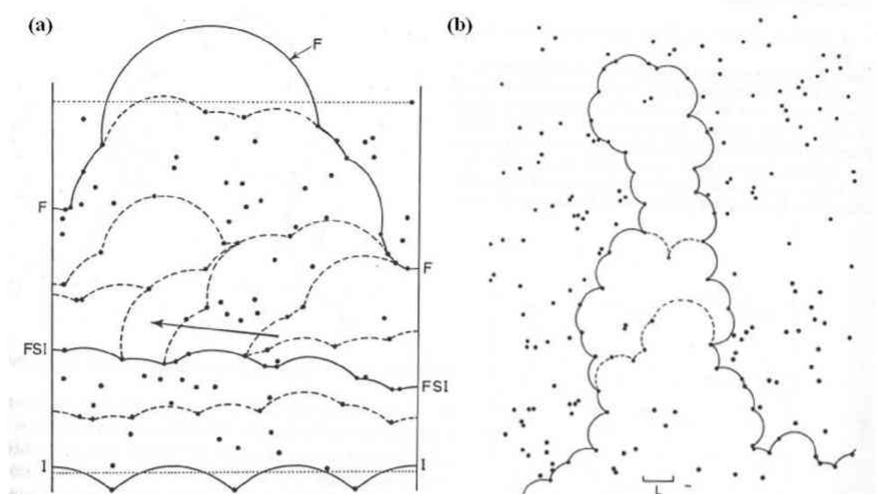


図 2.4 不規則分布された障害物中を通過していくすべり面上での運動転位の計算機シミュレーション結果(Foreman らによる)。(a) 弱い障害物の不規則分布でのシミュレーション結果、(b) 強い障害物の不規則分布でのシミュレーション結果[3,8,9]。

以上の計算により得られた転位線の平均移動距離： \bar{x} と τ の関係が、図 2.5 に示されている。図 2.5 から明らかなように、転位線がすべり面の上端に達するずっと以前に、 τ の値は一定の値になっていることから、この τ の値を臨界せん断応力とすることができる(以後、 τ_e とする)。この臨界せん断応力： τ_e は、上述の転位の曲率半径に依存して障害物間隔が小さくなる影響と、障害物間隔が広い転位片が優先的に障害物を通過していく影響の 2 つとも考慮した値であると言える。これらを考慮して得られた臨界せん断応力と障害物の臨界角： ϕ_c の関係を図 2.6 に示す。図 2.6 には正方配列近似と Friedel モデルの場合の臨界せん断応力も示してある。Friedel モデルによるせん断応力は、障害物強度が小さい(ϕ_c が大きい)領域にて計算機シミュレーションとよく一致しているのが確認できるが、障害物強度の大きい(ϕ_c が小さい)領域になるほどその差は大きくなっている。Friedel モデルと比較した Foreman らのシミュレーションの違いは、障害物間隔の大きい場所から優先的に転位片が通過していく効果を考慮に入れているという点である。この相違は図 2.4 の Foreman らのシミュレーション結果においても明瞭に現れており、障害物強度の強い図 2.4(a)では中央部の転位片の優先的な通過が確認できる。計算機シミュレーションから求められたせん断応力を数値化すると次式を得る。

$$\tau_e = \frac{\mu b}{L_f} \cos\left(\frac{\phi_c}{2}\right) = \frac{\mu b}{\bar{L}} \left[\cos\left(\frac{\phi_c}{2}\right) \right]^{\frac{3}{2}} \left(\frac{4\pi + \phi_c}{5\pi} \right) \quad \dots \text{式(2-11)}$$

ここで μ は剛性率であり、 b はバーガースベクトルである。また \bar{L} は、すべり面上に障害物を配置した際の平均障害物間隔であり、 ϕ_c は臨界張り出し角を示している。また障

害物間隔： $L(\text{bar})$ と、その際の転位線に沿った長さ： L_f との関係は、Friedel^[10]の解析的な関係式である下記の式で表すことができると報告されている^[5]。

$$L_f = \bar{L} \left[\cos \left(\frac{\phi_c}{2} \right) \right]^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{5\pi}{4\pi + \phi_c} \right) \quad \dots \text{式(2-12)}$$

上記、式(2-11)は、転位の方位依存性(転位成分の違い)を考慮しない場合における線張力を用いた議論である。転位の方位依存性を考慮した議論については、2. 8 節にて考察することとする。また式(2-10)によって、Foreman らはオロワン機構時における臨界せん断応力を算出する式を求めているが、これは式(2-8)に示されているように、オロワン機構時における障害物強度が 1 から 0.8 に変化している。これについては、図 2.5 および図 2.6 にて応力の最大値が 0.8 であることから分かるように、Foreman らによる計算機シミュレーションでは、障害物強度の最大値は 0.8 であることを表している^[11,12]。

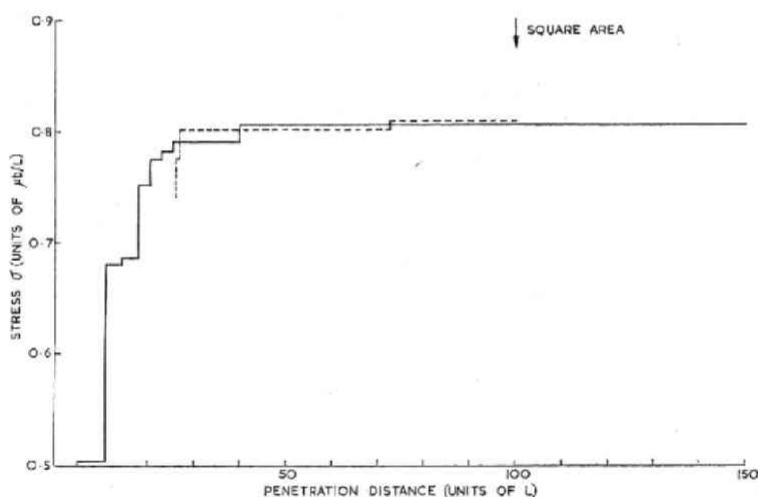


図 2.5 転位線の平均移動距離： \bar{x} と臨界せん断応力の関係^[5,8,9]

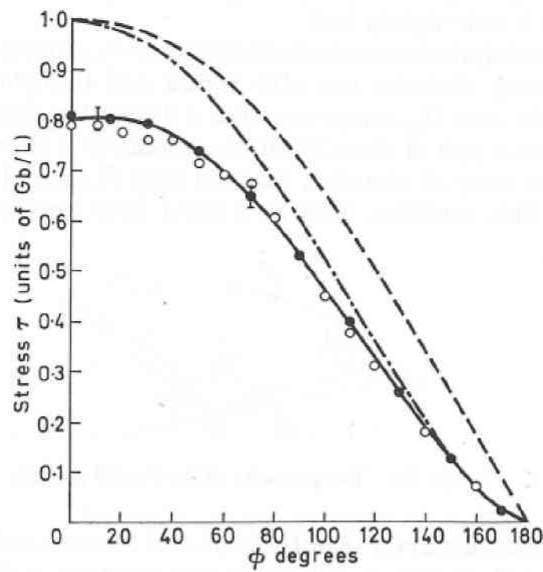


図 2.6 粒子が不規則に分布したすべり面上を転位が運動するための応力と粒子の強度の関係(波線：正方近似での値、一点鎖線：Friedel の計算機シミュレーション結果、実線：Foreman の計算機シミュレーション結果)[5,8,9]

(2) 多結晶体の降伏応力と臨界せん断応力の関係[5,13]

式(2-11)のような転位の線張力モデルを仮定した粒子硬化モデルによる臨界せん断応力の増加を、巨視的な引張試験から得られる多結晶体の降伏応力と比較する場合、変換定数： M が必要となる。一軸引張試験による降伏応力と臨界せん断応力の関係は以下のようにして導かれる。一般的に対称性のよい結晶では同じ種類のすべり系は多数あるが、塑性変形の初期に活動するすべり系は一種類である。これは、ある引張応力の下で各々のすべり系に働くせん断応力が異なるからである。図 2.7 において、すべり面の法線と引張軸の成す角度を ϕ 、すべり方向と引張軸の成す角度を λ とし、引張応力を σ とすると、すべり面に平行ですべり方向に作用するせん断応力 τ は次式のように表される。

$$\tau = \sigma \cos \lambda \cos \phi \quad \cdots \text{式(2-13)}$$

ここで $\cos \lambda \cos \phi$ をそのすべり系のシュミット因子といい、実際にすべりの起こるすべり系は、一般的にシュミット因子が大きなすべり系であるとされている。

多結晶体の変形では、集合組織を形成している場合を除いて各結晶粒の結晶方位は不規則に分布している。従って、多結晶体にて材料の降伏が起こる場合は、変形に有利な方向の結晶粒がまず降伏し、それから次第に降伏する結晶粒の数が増えていく。そうすることで、引張試験機などでの試験を行っている場合に、ある時点で試験機が試験片の塑性変形を検出できるようになる。多結晶の降伏応力と単結晶の臨界せん断応力については、厳密には互いを比較するのは困難であるとされているが、両者の関係を求める試みは行われて

いる。Taylor は多結晶の構造材料にて、多重すべりを起こすと仮定した場合、それぞれの結晶粒における平均のシュミット因子を求めて、式(2-14)のような関係式を導いている[14,15]。

$$\sigma_{y(\text{polycrystal})} = M \tau_s \quad \dots \text{式(2-14)}$$

ここで $\sigma_{y(\text{polycrystal})}$ は多結晶における降伏応力であり、 τ_s は単結晶の臨界せん断応力である。また M はテイラー因子とよばれ、Taylor らによるとテイラー因子は 3.06 と見積られている。またこのテイラー因子については、FCC 金属、および BCC 金属のいずれの場合においても、3.06 を用いたほうが無難であると結論付けられている[13]。

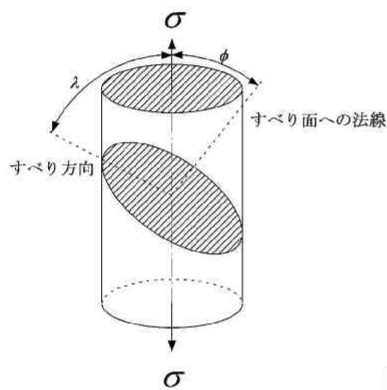


図 2.7 引張応力下でのすべり面とすべり方向の関係

(3) 障害物間隔と体積数密度の関係[5,16]

粒子硬化の評価を行う上では、障害物間隔の値を高精度に求めることが必要であり、障害物は三次元的にランダムに配列しているので数密度と密接な関係がある。転位線は通常、ある特定のすべり面上をすべるので、粒子の抵抗は特定のすべり面上での粒子の分散状態から求められる必要がある。粒子の体積数密度を N_v 、粒子の直径を d とすると、粒子が単位体積あたりに N_v 個あり、これを任意の面で切断するとき、その面に直径 d の粒子が存在すると仮定すると、任意の転位線が粒子をせん断する確率は、 d/L である。これは直径 d のものが単位体積あたりに N_v 個存在しているため、転位線が障害物をせん断する際のせん断面上の単位面積(面密度): N_s は、次式により与えられる。

$$N_s = dN_v \quad \dots \text{式(2-15)}$$

式(2-15)は、正方配列近似での障害物間隔: L_0 を用いて以下の式に書き換えることができる。

$$\frac{1}{L_0^2} = dN_v \quad \dots \text{式(2-16)}$$

厳密には障害物間隔は、転位線上にある 2 つの粒子について、それぞれの表面から表面ま

での距離で定義される。しかし式(2-16)における障害物間隔は、粒子の中心から隣の粒子の中心までの距離であり、粒子間の中心距離とされている。したがって、厳密には、障害物間隔： L_0 から粒子の直径を差し引いた値が障害物間隔となる。しかしながら、本研究では障害物は大きくても数 nm オーダーのものを取り扱うのに対し、障害物間隔は数百 nm オーダーと誤差が十分に小さい。

本研究においては、実験の特性上、粒子の表面から表面までの距離を求めることは困難であるため、障害物間隔は粒子の中心間の距離として扱うことにする。

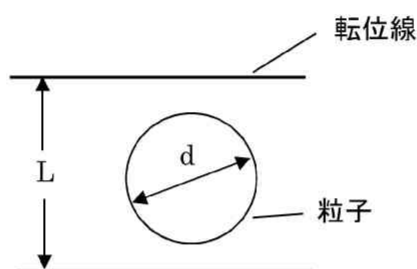


図 2.8 障害物間隔と体積数密度の関係

2. 2. 3 運動転位の挙動について

本研究においては、通常の TEM 観察では観察困難な微小なサイズの照射欠陥(析出物やキャビティ)を対象としており、この研究に TEM 内引張『その場』観察を用いる理由には以下の 2 つがある。1 つ目は、運動転位を障害物検出のためのプローブとして利用し、その運動転位の張り出し形状から障害物となる照射欠陥を検出することである。2 つ目は、検出された照射欠陥と運動転位の相互作用機構を考察し、障害物強度や障害物間隔などから巨視的パラメータである機械的特性などを調べることがある。しかし、TEM 内引張『その場』観察法を用いた実験では、照射欠陥と運動転位の相互作用以外に、交差すべりや、それに伴う転位の増殖、デブリの発生などが確認されており、また本研究においても観察された。これらは TEM 内引張『その場』観察により得られたデータ解析をする上で紛らわしく、測定誤差になる可能性がある。従って、交差すべりなどの運動転位の挙動についても理解し、運動転位と障害物との相互作用と区別することが重要である。従って、本節では転位の交差すべりなどについての原理について述べる。

(1) 転位のさまざまな運動とジョグおよびキンク

1) 交差すべりと上昇運動²⁾

幾何学的には、らせん転位に対しては転位線を含む面はすべてすべり面となる。図 2.9 に示すように、らせん転位はすべり面を変えてすべることがある。これを交差すべりという。刃状転位もしくは混合転位ではすべり面は一義的に定まっている。これらの非らせん転位がすべり面に対して直角方向に動く場合、これを上昇運動という。図 2.10 にその様子を示

す。ここで下の凸印の上の黒い原子列すなわち割り込み原子面の先端の原子列がなくなれば、転位は1原子面だけ上のすべり面に移る。これを繰り返せば転位はすべり面に垂直に運動する。上昇運動においては原子の1原子間距離以上の移動(これを原子の長距離運動という)を必要とする。

2) ジョグとキンク

上昇運動では、割り込み原子面の先端の原子列がなくなったり付け加わったりする。一般には、原子は一つずつ出入りする。図 2.11 は、割り込み原子面の先端の原子列の半分がなくなった様子を示す。刃状転位が折れ曲がって、1原子間距離のステップができています。このように転位がすべり面に直角に折れ曲がっている部分をジョグという。ジョグのところで原子の出入りがあるとジョグが移動し、割り込み原子面の収縮もしくは成長が起こって、転位は上昇運動する。たとえば、この図でA原子が遠くへ移動していけばジョグは右に動く。さらに隣のB原子が動けばジョグはさらに右に動く。こうしてジョグが転位の端から端まで動けばジョグはさらに右に動く。ときには数原子間距離もしくはそれ以上の高さのジョグができる。これをスーパージョグという。ジョグもスーパージョグも転位の一部であるから、バーガースベクトルを持っている。ジョグの部分とバーガースベクトルとが直角であると、その転位は刃状転位となる。また転位がすべり面上で1原子間距離の大きさで折れ曲がっていれば、これをキンクという。2原子間距離の大きさのキンクをダブルキンクという。

3) 転位の切り合いによるジョグおよびキンクの形成

ジョグは割り込み原子面の先端で、原子の出入りによって作られるだけではない。運動する転位同士の切り合いでも作られる。また切り合いによって、ジョグ以外にキンクも作られる。一言で言えば、2本の転位が切り合うと、それぞれの転位に相手の転位のバーガースベクトルに等しいジョグまたはキンクが作られる。図 2.12～図 2.15 にいくつかの例を示す。

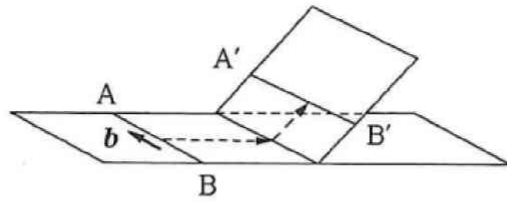


図 2.9 らせん転位の交差すべり[2]

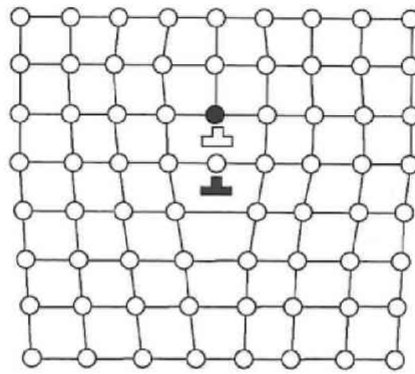


図 2.10 刃状転位の上昇運動[2]

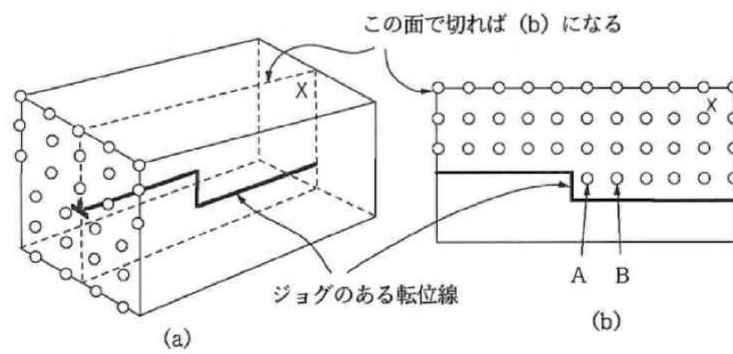


図 2.11 刃状転位のジョグ[2]

{(b)の図は、(a)の図の結晶を転位線を含む面で切った断面}

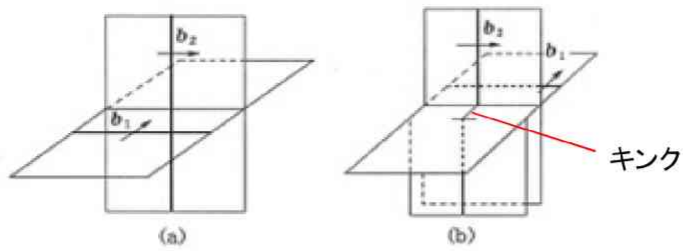


図 2.12 刃状転位同士の
切りあい(その 1) ②

(a) 切りあい前
(b) 切りあい後

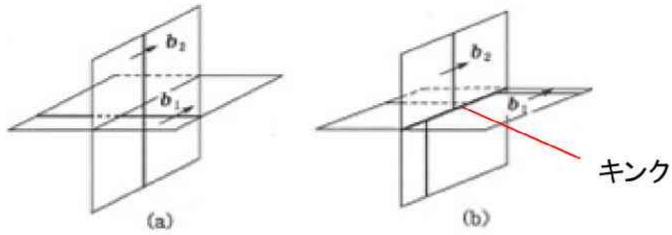


図 2.13 刃状転位同士の
切りあい(その 2) ②

(a) 切りあい前
(b) 切りあい後

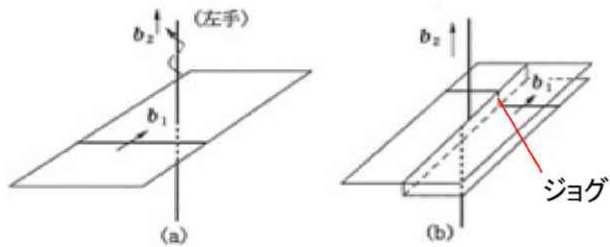


図 2.14 刃状転位とらせん転
位の切りあい ②

(a) 切りあい前
(b) 切りあい後

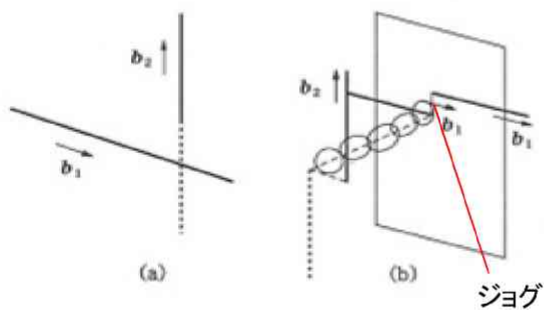


図 2.15 らせん転位同士の
切りあいと点欠陥列の
形成 ②

(a) 切りあい前
(b) 切りあい後

(2) 二重交差すべりとギルマン—ジョーンストン機構②

ギルマン—ジョーンストン機構とは、二重交差すべりの一部である。図 2.16 では、らせん転位 AB の一部が交差すべりをして斜めのすべり面に移り、さらにもう一度 A'B" の位置で交差すべりをして、もとのすべり面と平行なすべり面に移っているところを示している。この機構を二重交差すべりという。

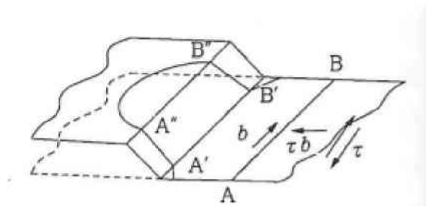


図 2.16 らせん転位の二重交差すべり^[2]

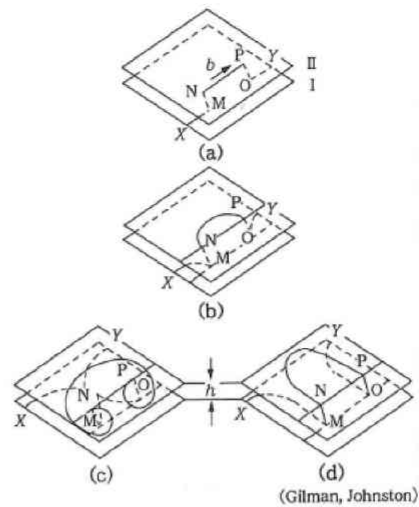


図 2.17 らせん転位の二重交差すべりによる転位源の形成と転位双極子の形成^[2]

ここで転位 $A'A'$ 、 $B'B'$ が、例えば他の転位との交差などの理由で互いに離れていくような運動が妨げられているとすると、これらは支柱転位として働き、図 2.17 の(a)～(c)に示すように上のすべり面に移った部分 $A''B''$ はフランクーリード源(以下、FR 源)として活動できる。ここで FR 源とは、転位の増殖機構の一つであり、図 2.18 に示すように支柱転位を持った点 AB がのっているすべり面にせん断応力が働くと、大きさ τb の力が転位 AB に直角に働いているから、転位 AB は円弧状に張り出し広がって図 2.18(a)～(b)に示すように閉じたループを形成する。また図 2.18(d)では、 G と H の部分は転位の符号が逆であるため、バーガースベクトルの方向が同じでも互いに反対方向に動くため、図 2.18(e)のように閉じたループができる。しかもループとは別に 1 本の転位線が元の位置に戻っていく。この運動を繰り返せば、いつまでも転位ループが生まれ続けることになる。この機構を FR 源という。

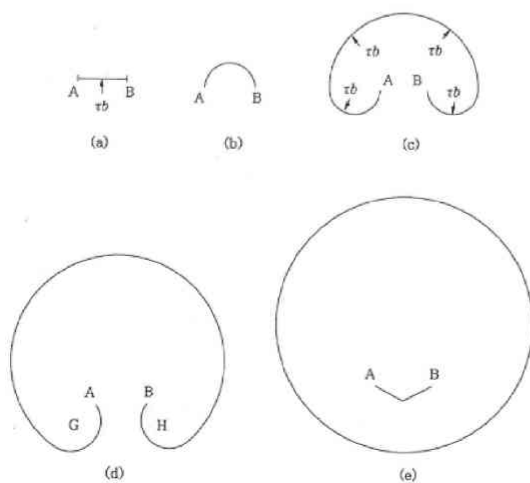


図 2.18 フランクーリード (FR)源の活動^[2]

また図 2.17(a)～(c)において、上のすべり面に移った転位 A"B"が FR 源として活動できるため、新しく作られた転位がまた同じことを繰り返すと、FR 源が次々と作られることになる。すなわち 1 本の転位線が動くことで、FR 源が数多く作られ、転位の増殖が効率良く行われる。この機構をギルマン－ジョンストン機構と呼ぶ。この機構が転位源として有効に作用するためには、図 2.17(c)、(d)に示した平行なすべり面の間隔 h が十分に大きくなければならない。もしも h が小さいと、図 2.17(d)のように上下のすべり面上を動く異符号の転位がすれ違うことができず、転位の双極子が残ってしまい、転位源としては作用しないためである。またこの h が、 $h > 0.06L$ であるならば、転位の増殖機構が起こる。BCC 金属においては、変形時にはらせん転位が主に発生するので、二重交差すべりは重要である。

2. 3 バナジウム、バナジウム合金

1. 6 節にて、本研究では BCC 金属であるバナジウム合金(V-4Cr-4Ti 合金)と純バナジウムを用いて、照射脆化機構の解明を行うことは既に述べた。そこで本節では、本研究に使用するバナジウムの基本的特性、および、実際には高温環境下における使用が予想されるため、高温環境下での強度や延性を述べた後、バナジウム合金において材料硬化の主要原因となる固溶強化や析出硬化について説明する。また純バナジウム試料にて、バブルやボイドなどのキャビティを発生させるためにヘリウムイオン照射実験を行ったので、イオン照射に関する説明、および、イオン照射の際に微小試験片を用いる必要があるため、微小試験片の必要性について述べることにする。

2. 3. 1 バナジウム

バナジウムは原子番号 23 の元素で、周期表第 Va 族遷移元素の一つである。特徴として、結晶構造は同属のニオブやタンタルと同様、BCC 構造であるため類似した性質を持っており、高融点金属であるが高融点金属中では最も低い温度である^[17]。表 2.1 にはバナジウムやニオブ、タンタルなど高融点金属の物理的性質を示す。また昔から合金元素として、鉄鋼、銅、チタンなどに添加され、4.3～4.4K(-269.7～-269.6℃)で超伝導を示し、 V_3Ge 、 V_3Si などの形で超伝導材料として重要な役割を果たしてきており、多岐な能力を持っている金属である^[18]。

表 2.1 高融点金属の物理的性質例^[17]

金属	融点 [K]	密度 [Mg/m ³] 293K(20℃)	熱伝導率 [W/(m・K)] 373K(100℃)	熱膨張率 [10 ⁻⁶ K ⁻¹] 296K(23℃)～ 1273K(1000℃)
V	2108	6.0	31.0	10.9
Nb	2793	8.57	54.4	7.88
Ta	3263	16.6	59	6.96
Mo	2903	10.22	140	5.1

バナジウムなどの Va 族金属やチタンなどの IVa 族金属などは、炭素、水素、窒素、酸素などの侵入型元素を多く固溶する。特にバナジウムはその傾向が強くなっている。体心立方晶金属には DBTT 現象がみられ、ある温度を境に高温側では延性を示し、低温側では脆性を示す。図 2.19 にバナジウムの DBTT に及ぼす炭素、窒素、酸素の影響を示す。これを見るとバナジウムは窒素、酸素を多く固溶することがわかる。そのため、室温付近の強度は高くなるが、延性は低下してしまう。これより多量の侵入型元素の固溶は、強化という面では利点であるが、DBTT の上昇という面では極力抑えるべきものである。またバナジウムは核融合炉材料として研究開発されているが、水素の同位体であるトリチウムを使用するため、それをよく透過・吸蔵し、水素脆化を起こしやすいことが欠点である。この欠点の軽減は大きな研究課題になっている[18]。

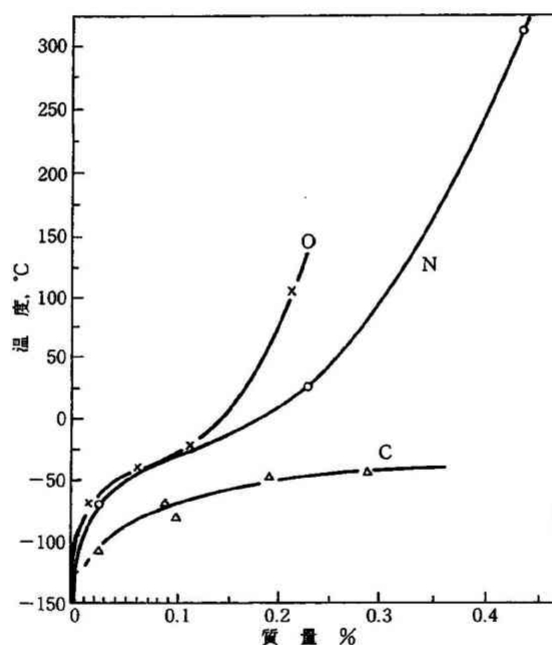


図 2.19 バナジウムの DBTT に及ぼす炭素、窒素、酸素の影響[18]

2. 3. 2 高温における強度と延性

バナジウムの室温における強さや伸びを高融点金属で比較したものを表 2.2 に示す。これを見ると、高融点金属中において強度は高く、伸びについても劣ることはないことがいえる。またバナジウム合金の高温における引張特性を表 2.3 に示し、SUS316 鋼を参考として比較を行った。SUS316 鋼はバナジウム合金と共に高速増殖炉燃料被覆管として研究開発されおり、バナジウム合金はナトリウムに対する耐食性がよくなかったため、現在は SUS316 鋼が使用されている。しかし表 2.3 の高温における引張特性は、バナジウム合金の方がはるかに優れていることがわかる。そこで、核融合炉材料として必要な高温機械特性や低放射化特性を持っているバナジウム合金の研究開発が再び進められている。現在では、本研究

でも用いるようなクロムやチタンを添加したバナジウム合金が開発されているが、中性子照射による延性劣化などの問題があるため、課題が残されている^[17]。

表 2.2 高融点金属の室温における機械的性質^[17]

金属	引張強さ [MPa]	耐力 [MPa]	伸び [%]	比強度 [MPa]	純度 [%]
V	385	294	32	63.1	99.9
Nb	280	210	30	32.4	99.95
Ta	200	180	35	12.0	99.95
Mo	490	450	50	47.9	99.97

※比強度：引張強さ/比重であり、単位質量あたりの強さ

表 2.3 バナジウム合金の 973K(700℃)における引張特性^[17]

合金	引張強さ [MPa]	耐力 [MPa]	伸び [%]
V-20Ti	480	320	45
V-15Ti-7.5Cr	570	380	----
V anstar9	530	330	24
SUS316	350	140	42

2. 3. 3 固溶強化と析出硬化

固溶強化とは、結晶中に合金元素や不純物元素が固溶することによりもたらされる強度である。固溶強化には、格子間歪みにより転位を移動させにくくする方法や、軽元素によるコットレル効果により転位を移動させにくくする方法、科学的相互作用による固着、規則格子による移動抵抗などがある^[19]。

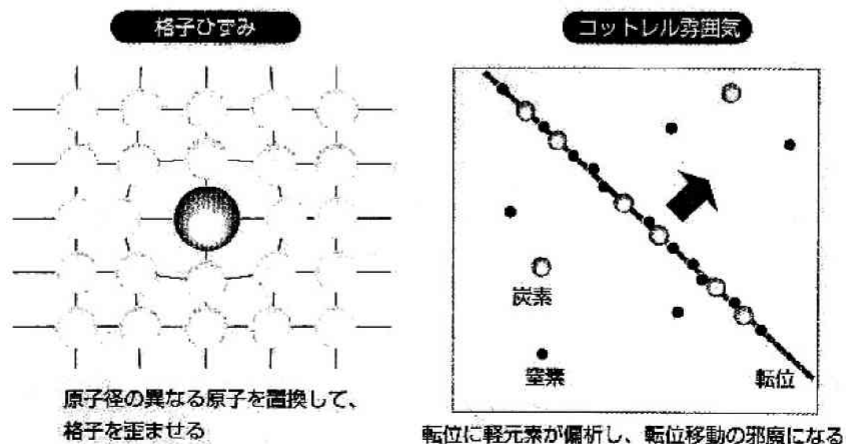


図2.20 固溶強化^[19]

析出硬化には、格子中の侵入元素である炭素や窒素が炭窒化物を析出させて歪ませるひずみ時効と、溶質元素が析出する時効硬化がある。ひずみ時効は格子を歪ませることにより転位の移動を妨げ、時効硬化は転位の移動を阻害する析出物を作ることで転位の移動を妨げるものである^[20]。合金試料において、熱時効により発生した析出物が硬化する原因には、主にこの現象が影響している。

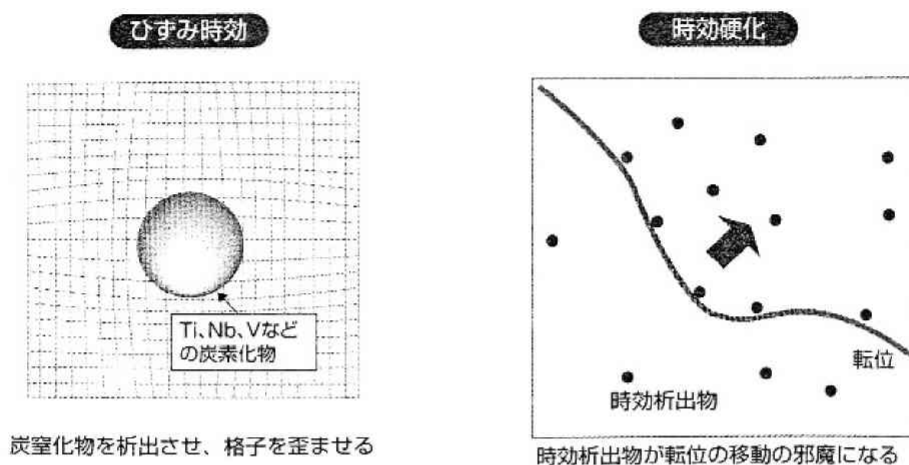


図 2.21 析出硬化^[20]

2. 3. 4 中性子照射模擬としてのイオン照射^[21]

原子炉の炉心近傍構造材における中性子損傷の評価は、軽水炉はもとより、核融合炉などにおいても長期使用に伴う高経年化に際して、最も重要な課題のひとつである、炉心近傍構造物の中性子照射による損傷については、運転中の原子炉における検査と必要な部材の交換等が基本的な対応であるが、同時に、合理的に検査やメンテナンス等を行うためにも、損傷現象の解明と理解が不可欠である。

軽水炉での中性子照射による金属材料の損傷の解明については、運転中の原子炉に装荷された中性子照射を受けた試験試料の評価のほか、材料試験炉等で加速照射された試料の評価等が行われているが、中性子照射と照射試料の試験は、利用できる試験炉が世界的にも少なく、加えて試験を行うための認可手続きや準備に膨大な時間と手間を要し、さらに照射された試料が放射化し、その試験に特別な施設と技術を要する等、多くの研究者が広く事象の解明を試みることは非常に困難であるのが現状である。

一方で、中性子照射に替わる損傷研究の手法として、イオン加速器を用いた実験研究が従来から行われている。加速器によるイオン照射は、試験研究用原子炉と比較して施設が軽便であり、我が国でもいくつかの施設が比較的容易に利用できること、照射環境を精密に設定・計測・制御できること、照射イオンのエネルギーが 1MeV/atom 以下であれば試験試料の放射化を伴わない実験が可能であること等のメリットによって、これまでも多くの試験研究が実施されてきた。しかしながら、材料の中性子照射による損傷現象は、イオ

ン照射による損傷現象と異なる点が多い。

具体例を挙げると、まずイオン照射の場合は、損傷量の勾配が形成されることである。ターゲットである試験試料に入射したイオンは、ほぼ一定の割合でエネルギーを失っていくが、一方で試料中に生じるはじき出し効率は低エネルギーサイドにピークを持つため、イオンが減速されるほどはじき出し損傷は起こりやすくなる。この勾配が存在することから、一定のフルエンスを与えたときの各深さにおけるはじき出し損傷量は、表面において小さく、深さを増すにつれて増加し、イオンのエネルギーに応じた深さで最大値をとることになる。図 2.22 には、SRIM-2008 コードを用いた純バナジウムに対する 190keV のヘリウムイオン照射シミュレーションを示す。図 2.22 に見られるように、はじき出し損傷は、深さ 500nm 近傍にピークを持つことがわかる。従って、高エネルギーの軽イオンを除いて損傷厚さが数 μm しかないので、イオン照射材を用いた機械特性試験はほとんど不可能なのが現状である。

また、入射イオンが試料中に蓄積することで発生する影響についても注意が必要である。照射によって注入されたイオンは荷電粒子である為に、ターゲットの中のある一定の深さ(飛程)を中心にして、概ねガウス分布に従って停止する。入射粒子が合金中の微量添加元素である場合は、照射による合金組成の変化が生じる。通常、合金中に含まれない元素であっても注入されたイオンは粒界や空孔などに偏析し、バブルや析出物を形成することが知られている。これらは損傷以上に材料の機械特性に影響を及ぼす可能性があるため、残留ガスの評価は特に重要である。

損傷過程にも違いがある。中性子照射においてはカスケードによる損傷(局所的な損傷)が主であるのに対して、イオン照射ではフレンケル対(均一な損傷)の形成が主である。また、照射速度の大きい($\sim 10^{-3}\text{dpa/s}$)イオン照射と照射速度の小さい($\sim 10^{-6}\text{dpa/s}$)中性子照射実験の結果を比較すると、同一の dpa 値で整理した場合でも、イオン照射材の方が損傷が大きくなることが知られている。これは照射速度が大きくなるとより多くの点欠陥が作り出されるのに対して、拡散速度が一定のままであることに原因があると報告されている^[22]。

上記のように、イオン照射と中性子照射は入射粒子の性質の違いから、材料へ及ぼす損傷の過程や組織が大きく異なっている。イオン照射と中性子照射がどの程度、類似・共通しているかは、常に議論の対象となってきたが、現在でもイオン照射の模擬性・妥当性は完全に解明されていないのが現状であり、それらのことを踏まえて取り扱うことが必要である。

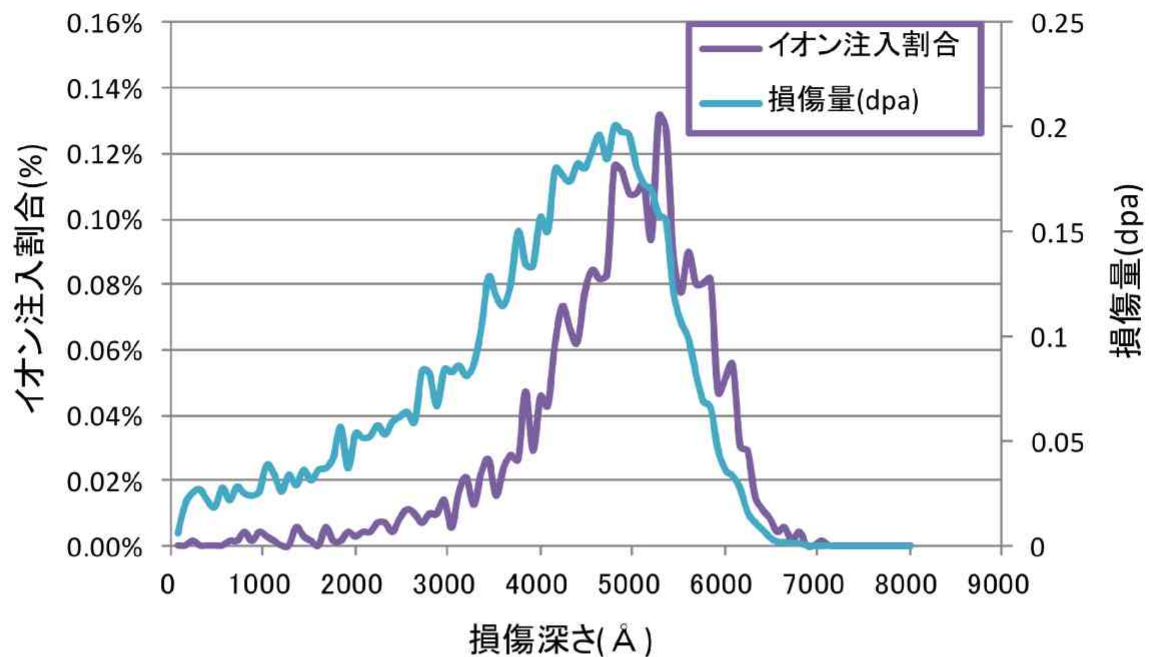


図 2.22 SRIM-2008 を用いたヘリウム照射シミュレーション

2. 3. 5 微小試験の必要性

微小試験片による材料評価技術の発展は原子力分野に限った話ではなく他分野に対しても有用であるが、原子力分野においては特に重要な意味を持つ。中性子照射材に対しては、前述した中性子照射を利用した試験の困難さに加え、1 度の照射試験で炉内に設置できる試験片には限りがあるため、試験片が小型であるほど多くの試料を設置し照射することが可能となる。また、放射化した試料は放射性廃棄物として処分する必要があるため、試験片の小型化はコストの削減にも繋がる。

イオン照射材では試料の放射化が起こらないが、イオンは荷電粒子であるため材料中の原子とのクーロン相互作用によって、導入された欠陥組織は深さ分布を持ち、損傷組織は照射した試料の表面から数 μm 程度の領域に限定される。従来の材料試験では表層数 μm の照射欠陥組織から機械的性質を評価することは困難であり、微小試験片を用いた評価が必須となる。また本研究で用いる TEM 内引張『その場』観察法においても、TEM 内にて組織観察をしながら試料を引っ張る必要があるため、必然的に試料寸法は小さいものが必要になってくる。

このような微小試験片による材料評価技術の発展は、中性子照射材・イオン照射材どちらにおいても有用なものである。しかし、従来の材料試験との相関や中性子照射模擬試験としてイオン照射試験が適当であるかどうかは完全には明らかにはなっておらず、上記の問題点を考慮した材料評価技術および損傷評価技術を発展させていく必要がある^[21]。

2. 4 装置

TEM 内引張『その場』観察における主な装置の構成は、TEM 本体とその付属装置である TEM 内引張ホルダーおよび CCD カメラである。TEM 内引張『その場』観察法には、福井大学総合研究支援センターに設置されている JEOL 製 JEM-2100TM を使用した。加速電圧は 200kV、試験温度は室温である。また TEM 内引張ホルダーにおいては、JEOL 製 EM-Z01297T(図 2.23)を使用した。ホルダーの仕様を表 2.4 に示す。本研究で用いたホルダーはサイドエントリー方式であり、試料挿入後、鏡筒の外側にある部分に設置されたモーターにより片側引張り形式で試料に荷重を負荷する構造となっている。そのため構造上、2 軸傾斜機能を持たせることが困難であるため、単軸傾斜となっている。このような傾斜機構の制約は、本研究でも『その場』観察により得られた転位像のすべり系を考慮する場合に大きな障害となる。すなわち、通常、すべり系の判断を行うのに用いられる $g \cdot b$ 解析は困難であったことから、本研究では運動転位の挙動などを加味してすべり系の解析を行った。解析方法の詳細は、2. 7 節にて述べる。また JEOL 製 EM-Z01297T の最大荷重は、0.5kgf と小さく、降伏応力の大きい試料を扱う場合は、断面積を小さくする必要があるなどの制約がある。例えば、500MPa の降伏応力を持つ試料では単純計算すると断面積を 0.01mm²以下にしなければならない。また動画の保存には、CCD カメラにより得られたデジタル画像をパーソナルコンピュータに取り込みデジタル録画した。サンプリングレートは 200 フレーム/秒であり、記録画像の画素数は 518 pixel×518 pixel である。

表 2.4 TEM 内引張ホルダーの仕様

	JEOL 製 EM-Z01297T
形式	サイドエントリー方式
傾斜機構	単軸傾斜
引張方式	モーター駆動による片側引張
最大引張荷重	0.5kgf
引張速度	0.05~0.5μm/sec,連続可変
最大引張量	2mm 以下
試験温度	室温



図 2.23 TEM 内引張ホルダー(概略図)

2. 5 試料作製方法

2. 5. 1 バナジウム合金での試料作製

V-4Cr-4Ti 合金には 4wt%のクロムとチタンを含んでいるため、熱時効により材料硬化の原因となる Ti(OCN)析出物が発生すると報告^[23,24]されている。従って、本研究では運動転位の障害物を Ti(OCN)析出物を対象にして、TEM 内引張試料に熱時効材を用いた実験を行った。V-4Cr-4Ti 合金の組成表を表 2.5 に示す。また V-4Cr-4Ti 合金の試料作製手順を図 2.24 の左側に示す。

表 2.5 V-4Cr-4Ti 合金(NIFS-Heat 2)の組成表 (wt%)^[25]

V	Cr	Ti	C	N	O
Bal	4.02	3.98	0.0069	0.0122	0.0148

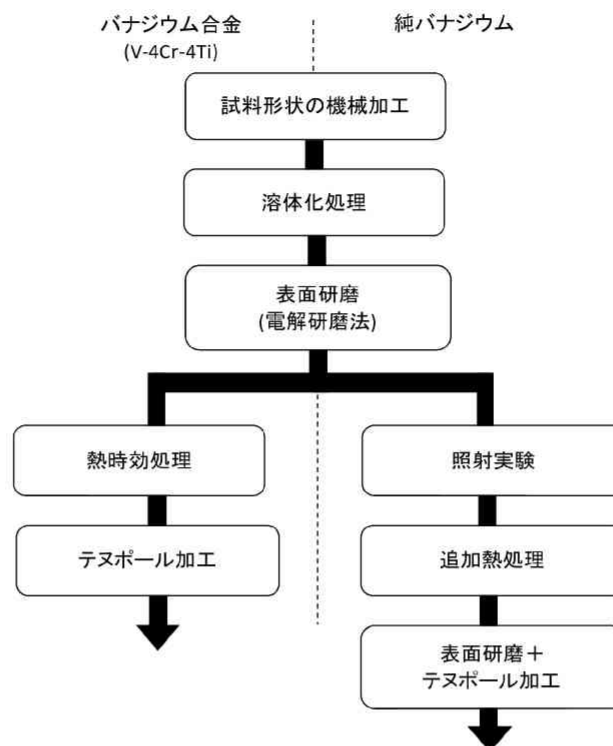


図 2.24 試料作製手順

(1) 試料形状の機械加工、溶体化処理、および表面研磨

試料作製方法では、まず V-4Cr-4Ti 合金に冷間圧延を施し、0.2mm のシートにした後、TEM 内にて引張試験を行うため、11.5mm×2.5mm の形状に機械加工にて作製した。次に 11.5mm×2.5mm の寸法に試料へ機械加工を施した後、試料をタンタル箔、ジルコニウム箔の順に包み、真空炉中にて溶体化処理を行った。ジルコニウム箔は熱処理中の残留ガスと試料が反応するのを防ぐ役割があり、タンタル箔は試料にジルコニウム箔が付着するのを防ぐ役割がある。箔に包んだ試料は真空炉(いすゞ製作所 FR-50)の中に挿入し、真空引きを行った後に溶体化処理を行った。溶体化処理中の真空度は約 $5.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$ で行い、熱処理温度を $1100^{\circ}\text{C} \times 8\text{hr}$ にて行った。ここで、溶体化処理を行った試料を溶体化処理材と呼ぶこととする。また溶体化処理後、アセトンで超音波洗浄を行い、試料表面を鏡面状態にするため、硫酸メタノール(硫酸：メタノール＝1：4 の割合)研磨液を用いて電解研磨を行った。電解研磨の条件は、電流 1.0A、電圧 15V である。

(2) 熱時効処理

溶体化処理、および表面研磨を行った V-4Cr-4Ti 合金に析出物を発生させるため、真空炉を用い、真空炉中にて熱時効処理を行った。熱時効中の真空度は約 $5.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$ にて行った。一般的に V-4Cr-4Ti 合金においては、溶体化処理のために行う $1100^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$ の熱処理の呼称を「SA」、「SA」の溶体化処理後に $600^{\circ}\text{C} \times 20\text{hr}$ の熱時効処理を加えたものを「SAA」と呼

んでいる^[23,24]。実際のブランケットに要求される温度条件は 600～800℃であるため、「SAA」は実使用温度を想定した条件であり、本実験では「SAA」の条件に類似した条件にて熱時効処理を行うこととした。具体的な熱時効条件を表 2.6 に示す。また併せて、複数の異なるサイズの析出物を発生させ、障害物強度などに、どのようなサイズ依存性が表れるかを調べるために、複数の熱時効条件にて試料作製を行った。

ここで 1000℃×1hr+600℃×20hr の熱時効処理を施した試料を試料(600℃×20hr)、1000℃×1hr+800℃×20hr の熱時効処理を施した試料を試料(800℃×20hr)、1000℃×1hr+1100℃×3hr の熱時効処理を施した試料を試料(1100℃×3hr)と呼ぶこととする。

表 2.6 熱時効条件(V-4Cr-4Ti 合金)

略称	熱時効条件
溶体化処理材	----
試料(600℃×20hr)	1000℃×1hr+600℃×20hr
試料(800℃×20hr)	1000℃×1hr+800℃×20hr
試料(1100℃×3hr)	1000℃×1hr+1100℃×3hr

(3) TEM 観察用の薄片化試料作製

TEM で試料を観察するためには、観察部位の厚さを 100nm 以下にする必要がある。そこで Struers 社製 Tenupol-3 を用いて、図 2.25(a)、(b)に示すような形状に、ツイングジェット電解研磨により薄片化を行った。研磨液には電解研磨を行ったときと同様に硫酸メタノール(1:4 の割合)を使用した。テヌポールの条件は電圧 15V、電流 2.5A、Photo sensitivity を MAX が 10 の中で 9.1、Flow rate を MAX が 10 の中で 4 を選択した。また試料薄片部分をできるだけ平らにするため、低温にて薄片化作業を行った。具体的には、低温チラーをテヌポールに接続し、冷却液を循環させることで、テヌポールを行う際の研磨液の温度を-15℃にし薄片化を行った。

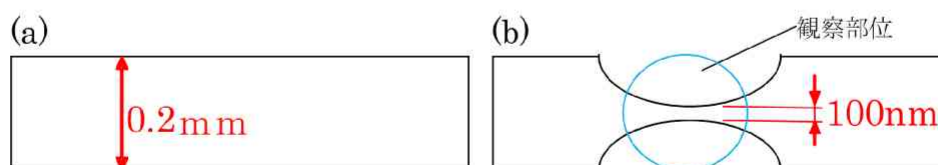


図 2.25 観察部位の薄片化：(a) 薄片化処理前、(b) 薄片化処理後

2. 5. 2 純バナジウムでの試料作製

1. 6節でも述べたが、キャビティとの相互作用においては BCC 金属である純バナジウム(99.8wt%)を用いて調べることにした。具体的にはキャビティを発生させるため、イオン加速器を用い、ヘリウムイオン照射を行った。純バナジウムを用いた試料作製手順を、図 2.24 の右側に示す。

(1) 試料形状の機械加工、溶体化処理、および表面研磨

純バナジウムに冷間圧延を施し 0.2mm のシートにした後、TEM 内にて引張試験を行うために、11.5mm×2.5mm の形状へ機械加工にて作製した。また純バナジウムの溶体化処理、および電解研磨などの条件は、2. 5. 1 節 (1) 項にて記載されている内容と同じ条件にて行った。ここで純バナジウムに溶体化処理を施した試料を、溶体化処理材と呼ぶこととする。

(2) 照射実験、および追加熱処理

イオン照射によって金属中に注入されたイオンは、粒界や空孔などに偏析することで、キャビティ(バブル、ボイドなど)を発生する。また微小硬さ試験にて、キャビティ(ヘリウムバブル、ボイド)の発生に伴う、材料の硬化が認められている^[22]。本実験では、純バナジウム試料にキャビティを発生させるため、ヘリウムイオンのイオン照射実験を若狭湾エネルギー研究センターの 200kV マイクロ波イオン源イオン注入装置を用いて行った。本装置では、ボンベから導入されたガスをマイクロ波を用いて電離し、引き出した後、分析電磁石でイオン種を分別し、加速管で加速する仕組みを持つ。本研究においては、試験温度と照射時間のパラメータを変化させ、照射実験を行った。表 2.7 にヘリウムイオンの照射条件を示す。またヘリウムイオン照射後、数種類のサイズにて実験を行うため、溶体化処理を施した真空炉にて追加熱処理をすることにより、サイズ調整を行った。表 2.8 には、追加熱処理の条件一覧を示す。

ここでヘリウムイオンを 0.2dpa 照射したものを照射材(0.2dpa)、ヘリウムイオンを 0.2dpa 照射した後、1100°C×2hr の熱処理を加えたものを照射後熱処理材(0.2dpa+1100°C)、ヘリウムイオンを 0.4dpa 照射した後、1100°C×2hr の熱処理を加えたものを照射後熱処理材(0.4dpa+1100°C)と呼ぶこととする。

表 2.7 He+イオン照射条件

略称	電子ボルト [keV]	電流 [μA]	温度[°C]	時間 [s]	照射損傷量 [dpa]
溶体化処理材	----	----	----	----	----
照射材(0.2dpa)	190	5	600	50	0.2
照射後熱処理材 (0.2dpa+1100°C)	190	5	600	50	0.2
照射後熱処理材 (0.4dpa+1100°C)	190	10	600	280	0.4

表 2.8 追加熱処理条件

略称	条件
溶体化処理材	----
照射材(0.2dpa)	----
照射+熱処理材 (0.2dpa+1100°C)	1100°C×2hr
照射+熱処理材 (0.4dpa+1100°C)	1100°C×2hr

(3) TEM 観察用の薄片化試料作製

イオン照射を施した試料における TEM 試料作製では、2. 3. 4 節にて述べたように、損傷領域が試料表面から 500nm 程度であるため、Tenupol-3 のツインジェット電解研磨では損傷領域も研磨してしまうことになり、TEM によって、キャビティを観察することができない。そこで図 2.26(a)～(d)に示すように、Tenupol-3 を用い、ツインジェット電解研磨によって試料板厚の一部研磨した後、イオン照射を施し、その後、キャビティ発生領域を試料表面に出すために、電解研磨にて表面研磨を行った後、試料の片面に絶縁物を被覆し、もう片方の面のみ研磨を行う背面研磨法を用いて、薄片化を行った。研磨液、研磨条件については、V-4Cr-4Ti 合金と同じ硫酸メタノール(1 : 4 の割合)を用い、電流 1.0A、電圧 15V の条件で行った。

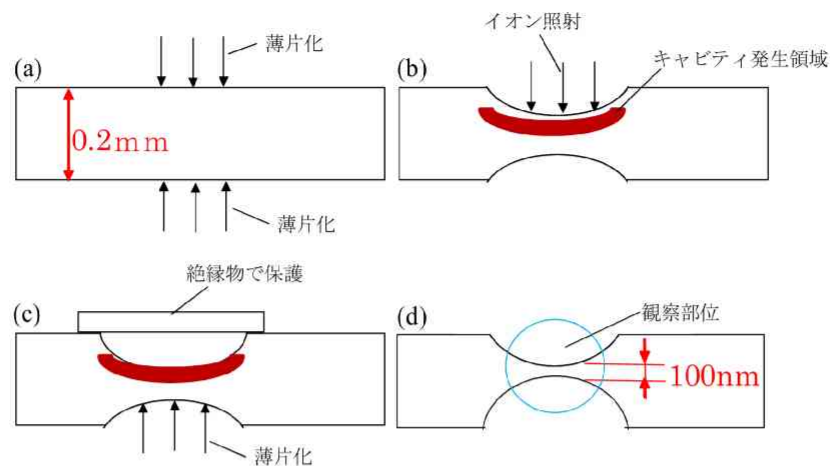


図 2.26 観察部位の薄片化：(a) 薄片化処理前、(b) 薄片化処理後

2. 6 観察

2. 6. 1 TEM 観察

試料の挿入は通常の TEM 観察の場合とほとんど変わらないが、試料形状が TEM ディスクに比べて大きい分、試料の薄片化部分にクラックなどが入ってしまうこともあるので、衝撃などをできるだけ与えないようにするなど、慎重に取り扱いを行った。また試料には薄片化のために単孔が空けられていることから、予め、試料の穴形状の観察を行っておき、応力が集中しそうな場所(運動転位が観察されそうな場所)の予想を、試料を引っ張る前の段階で行った。その後、転位が運動を開始するのに十分な荷重を加えると、転位は観察視野を変えてまもなく活発に運動し、同一の視野で観察を続けると次第に運動をしなくなった。またこの運動転位の挙動に関する傾向は、ビーム強度を大きくする程、大きくなった。従って、この電子線ビームにより運動転位が活発化する挙動は、観察領域での電子線の照射により試料温度の上昇が関与し、活発化しているものと考えられる。試料温度の上昇が転位運動に関与する理由は、運動転位と障害物の相互作用機構を考慮する上で重要である。これについては Nogiwa らによって、具体的な考察がなされている。Nogiwa^[5]らによって考察されている理由の一つに、転位の熱振動による熱活性化過程が促進したことが挙げられており、熱活性化過程の促進により、運動転位に対する障害物強度や不純物や固溶原子による粘性抵抗が低下したことが考えられている。またもう一つの理由には、熱応力の関与などが考えられており、電子線照射による試料の温度上昇は、特別な観察条件下では数十℃程度であり、しばしば加熱装置の代用として用いられることもあるが、通常の実験条件下では 10℃以下程度であろうと考えられている^[26]。本実験から、これらの原因を特定することはできないが、上記内容を考慮しても、電子ビームによる温度上昇は極めて小さいものであると考えられ、電子線照射により転位線が熱活性化される前に既に転位が障害物を乗り越える寸前の応力状態であったと考えられることより、電子ビームが転位の臨界張

り出し角に与える影響はほとんど無視できると考えられる。従って、電子線ビームが運動転位に与える影響については、無視することにした。むしろ、電子ビームが運動転位に与えるこのような影響は、視野を変えることによって、より多くの運動転位を観察できるという利点があった。

実際の観察においては、転位が運動を始めた後の観察は引張変形を止めて行った。理由としては、運動転位が進行すると二次すべり系が運動を始めてしまうことにより、転位同士の相互作用が盛んになり、障害物と運動転位との純粋な相互作用を観察することが困難になるからである。また変形が進行することにより、応力が集中する単孔の縁部分でクラックの形成が確認され、それと同時に運動転位の発生が観察された。しかし、それと同時にクラック部周辺でひずみが大きくなり、ベンドコンターが形成が確認された。このベンドコンターの形成によってもまた、試料に曲がりが発生するため、純粋な運動転位の観察が困難になる。従って、観察においては試料の変形が初期の段階で極力行うようにし、変形が進行したり、ベンドコンターが発生していない箇所にて観察を行うようにした。

また明視野像より暗視野像のほうが、転位線がシャープに観察できることが知られているが、本実験では CCD カメラの分解能の影響などにより、暗視野では、運動転位の観察、ならびに障害物の観察が困難であった。従って、運動転位の観察は、明視野像にて行った。

2. 6. 2 『その場』観察から得られた動画からの静止画の抽出

TEM 内引張『その場』観察により得られた動画は、パーソナルコンピュータに取り込み画像編集ソフトと用いて動画から静止画抽出を行い、作図ソフトを用いて解析を行った。また運動転位の挙動解析においては、転位が障害物を乗り越える過程を経るため、運動転位が障害物を乗り越える直前の張り出し角を測定することとした。その際のサンプル画像を図 2.27 に示す。図 2.27 の(a)の画像では、転位線が矢印の部分にて障害物により、張り出しているのが確認でき、(b)の画像では、運動転位が障害物を乗り越えているのが分かる。

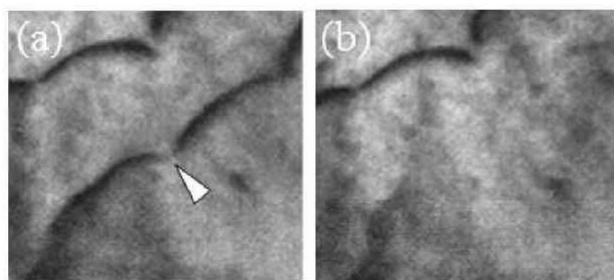


図 2.27 運動転位が障害物と相互作用を起こしているサンプル画像

2. 7 すべり系の決定方法の検討

TEM により観察される像は電子ビームの入射方向に対して垂直な面に投影されたものであり、転位運動が起きている面はその面と水平とは限らない(図 2.28 参照)。そのため、TEM

内引張『その場』観察法により取得した画像から考察を行うためには画像の補正を行う必要がある。具体的には図 2.28 のように、電子ビームの入射方向に垂直な面とすべり面のなす角を θ とした場合、観察された転位像を $1/\cos\theta$ 倍に引き伸ばせば、すべり面上の実際のすべり面と一致した転位像を得ることができる。

またすべり系の判断については、通常、 $g \cdot b$ 解析によるのが一般的かつ確実な方法である。 b は転位のバーガスベクトル、 g は逆格子ベクトルである。 $g \cdot b$ 解析とは、励起される g を変化させた複数の回折条件で観察を行い、 $g \cdot b = 0$ の条件で転位のコントラストが消失するという転位の消滅則を利用した解析方法である。しかしながら、本実験で用いた引張ホルダーは単軸傾斜しかできないため、観察可能な方位に制約があり、 $g \cdot b$ 解析は困難であった。そこで、Nogiwa^[5]らによって確立されている、単軸傾斜の TEM 内引張ホルダーを用いた場合の解析方法を元にすべり系を決定することとした。

2. 7. 1 すべり方向の決定

Nogiwa らによるすべり系の決定方法では、すべり面は最も原子が密に存在している結晶面またはそれに近い面になり、すべり方向は例外なく最も密に原子が並んでいる方向となることが知られていることから、BCC 金属の主すべり系である $\langle 111 \rangle \{011\}$ または $\{112\}$ にすべり系を仮定し、このような仮定されたすべり系のグループから、転位形状、すべり線およびシュミット因子などを考慮することにより、運動転位のすべり系を決定したと報告されている^[5]。

具体的には TEM 内引張『その場』観察法によるすべり方向の決定には、運動転位の形状がほぼ例外なく、ある特定の方向に沿って観察される方位依存性が確認されているため、転位形状の方位依存性の原因として、下記の 3 つを挙げての検討が行われている。

1. 弾性ひずみエネルギーの転位成分依存性
2. らせん転位のパイエルス応力の温度依存性(BCC 金属の場合)
3. 運動転位の障害物の抵抗力の転位成分依存性

上記、1 項における弾性ひずみエネルギーでは、式(2-1)および式(2-2)で示したように、結晶方位依存性を持つことが示されており、転位の線張力は弾性ひずみエネルギーに依存することから、転位ループ(プリズマティック転位ループではない)は転位成分に依存し、らせん転位の方向に伸びることが知られている^[27]。また 2 項のみに言えることであるが、らせん転位に対するパイエルス応力は温度依存性を持ち、低温ほど大きくなることが知られている。この場合、材料の変形はらせん転位に律束されるため、低温変形ではらせん転位が並んだ組織が観察されると報告されている^[28,29]。また 3 項については、障害物と反応する転位成分が異なる場合、抵抗力の大きい転位成分の場合ではすべり運動が遅れることが考えられる。従って、必然的に抵抗力の大きい転位成分のみが取り残されて観察されることが考えられる。

また転位形状の方位依存性においては、図 2.29 の観察から判断して、転位線はすべり方

向に沿っていると考えられる。実際の観察像と回折図形や菊池マップの解析などから予め観察されている試料の方位依存性を把握しておけば、必然的に結晶方位関係から考える方向が割り出され、転位形状(バーガースベクトル)を考慮すれば、すべり系の判断を行うことが可能であると考えられる(BCC 金属におけるすべり方向は、 $\langle 111 \rangle$ 方向であることから、対称性を考慮すると、合計で 4 つの方向から判断すれば良い)。また併せて、図 2.29 の観察像にて判断されたすべり方向と回折ベクトルについて、内積をとってもゼロとはならず、転位の消滅則に矛盾しないとの検証が行われていることから、転位形状の方位依存性を考慮することで、十分に $g \cdot b$ 解析の役割を果たすと判断することができる。

2. 7. 2 すべり面の決定

すべり面の決定は、すべり線およびシュミット因子を考慮して行った。Nogiwa⁴らの Fe-Cu 合金における観察結果の図 2.29 では、右斜め下方向に伸びるコントラストが観察されており、この写真にて観察された線から以下のことを提案している。

1. 観察される運動転位の表面における端点の軌跡に形成される。
2. 観察条件を変えると消滅する。
3. 試料により、観察される場合とされない場合がある。

上記、1 項から図 2.29 にて観察されているこれらの線はすべり線であり、すべり面はこれらのすべり線を含むはずであるから、ステレオ投影図上においてすべり面は、すべり線の法線上にあるはずである。また試料の断面形状そのものが楕円形で、試料を傾斜させて観察している場合もあるので、試料表面は観察方向に対して必ずしも垂直関係にあるとは限らないことから多少の誤差はあるとは思われるが、すべり線よりすべり面のおおよその判断をすることができると考えられる。従って、すべり線およびシュミット因子により、すべり面を矛盾なく判断することができ、すべり線、シュミット因子、転位形状(バーガースベクトル)を考慮したすべり系の決定方法は十分に信頼できると考えられる。

従って、本研究においてもまた上記、2. 7. 1 節、および、本節における議論より、シュミット因子、およびすべり線の要素にて、すべり系を決定する手法は妥当であると判断し、このすべり系の決定手法を用いて、すべり系を判断することとした。

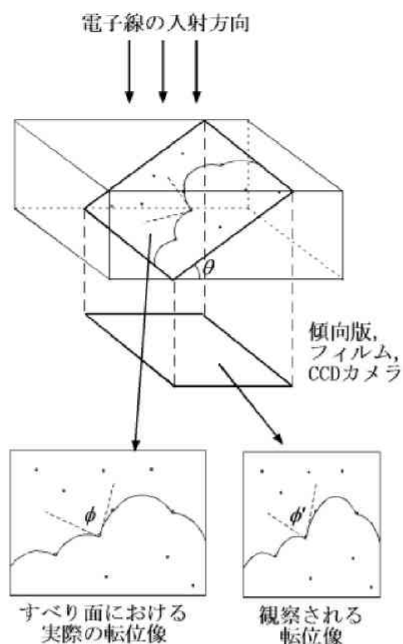


図 2.28 すべり面上における実際の転位形状と観察される転位像の関係^[5]



図 2.29 Fe-0.15wt%Cu モデル合金における TEM 内引張『その場』観察から得られた転位像(260℃中性子照射材)^[6]。(g は回折コントラスト、Z は試料の観察方位。転位像の右側の矢印は、 $\langle 111 \rangle$ 方位を紙面に投影したベクトルを示したものの。赤線は転位線の方位と一致する $\langle 111 \rangle$ 方向であり、すべり方向と判断されるベクトルを示している。)

2. 7. 3 入射ビーム方向の決定

TEM における入射ビーム方向は、回折斑点像の関係から具体的に求めることができるが、TEM 観察時に指数付けの関係から求められる指数より入射ビームの角度がずれることがある。従って、高精度に画像補正を行うためには、入射ビーム方向の確認を回折斑点上における指数付けにより行う必要がある。

一般的に、回折斑点像において光が強く出ている点は入射ビーム方向に対して 90° の条件であり、各結晶構造における入射方向から、励起される回折斑点を割り出すことができる。しかし、図 2.30 の点 A のように、それらの回折斑点以外に励起されている回折斑点が存在

する場合がある。その点 A のような回折斑点は、入射方向にズレがなければ、通常、励起されない回折斑点である。

そこでその入射方向のズレから発生する回折斑点と、入射方向から割り出される回折斑点との方程式を解くことにより、入射ビーム方向を決定した。例えば、入射ビーム方向を $\{x\ y\ z\}$ とすると、図 2.30 では点 A の指数は、 $[-611]$ であるため、点 B の $[110]$ との方程式を解くことにより入射方向のズレがない場合には、 $[001]$ 入射であったものが、 $[1-17]$ の入射方向になっていることが分かる。

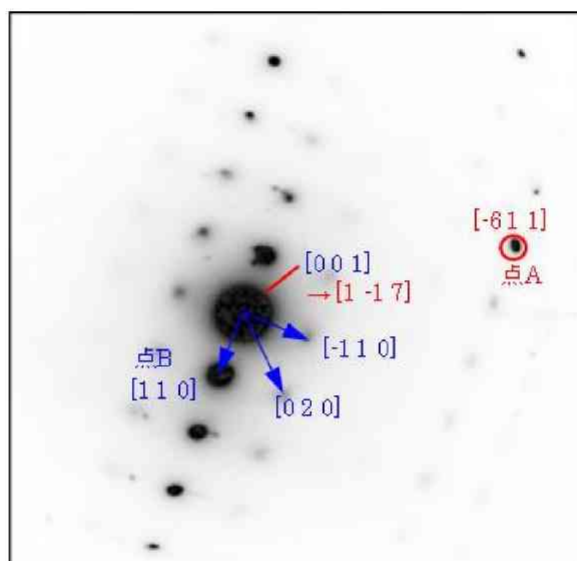


図 2.30 回折斑点像(入射ビーム方向補正)

2. 8 線張力モデルによる転位形状についての考察^[5,30]

前述の式(2-1)および式(2-2)で与えられる弾性ひずみエネルギーにおいては、結晶方位依存性を無視したものである。弾性ひずみエネルギーについて、結晶方位依存性を考慮した場合の転位形状および線張力についての議論が DeWit や Koehler らによってなされているので、それを以下に示す。

DeWit と Koehler らは、界面エネルギーの研究において確立した Wulff の作図法を用いて、弾性ひずみエネルギーの結晶方位依存性を考慮した場合の転位形状および線張力についての考察を行っている^[27]。具体的には、転位素片の端点に働く 2 成分のエネルギーが最小となるような形状が安定形状となるが、このような状態の転位形状を作図する方法として確立されたのが Wulff の作図法であり、その手順は以下の通りである。

まず、図 2.31 のような青色で示した転位素片の端点 A に作用する力を考える。ここで転位に対して平行および垂直成分の力をそれぞれ、 F_t および F_n とする。

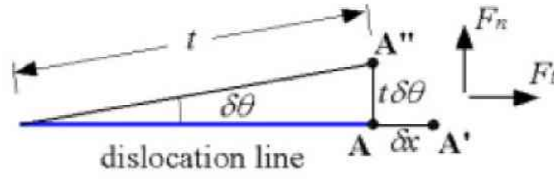


図 2.31 転位素片の端点 A の模式図^[5,30]

転位の端点 A が、A'に変化したときの転位の弾性エネルギー変化は $E\delta x$ で表され、その時の仕事は $F_t\delta x$ で表されることから、次式が成り立つ。

$$F_t = E \quad \dots \text{式(2-17)}$$

一方、長さ t の転位片が角度 $\delta\theta$ だけ回転した場合の弾性エネルギーの変化は $E'\delta\theta$ であり、そのときの仕事は $F_n\delta\theta$ で表されることから、次式が成り立つ。

$$F_n = E' \quad \dots \text{式(2-18)}$$

ここで転位線とバーガースベクトルのなす角を θ としたとき、 $\alpha = \pi/2 + \theta$ となる α を定義する。次に弾性エネルギー $E(\alpha)$ が半径に比例するようにプロット(図 2.32 中の青点線)する。これを polar plot という。この各点において、曲率中心方向 (W-O) とは直角方向に長さ $E'(\alpha)$ となるような線を作図する。これにスケール因子を考慮すれば、平衡状態(全エネルギーが最小となる)の転位線形状が得られる。以上の作図を数式化すると、まず c をスケール因子とし、SW の余接関数は次式のように表される。

$$\frac{y - cE \sin \alpha}{x - cE \cos \alpha} = -\cot \alpha \quad \dots \text{式(2-19)}$$

式(2-19)を変形すると次式が得られる。

$$y \sin \alpha + x \cos \alpha = cE \quad \dots \text{式(2-20)}$$

また点 S での座標は OW+WS にて表すことができるので、x、y は次式のように表される。

$$\begin{aligned} y &= c(E \sin \alpha + E' \cos \alpha) \\ x &= c(E \cos \alpha - E' \sin \alpha) \end{aligned} \quad \dots \text{式(2-21)}$$

式(2-21)を α にて微分すると、

$$\begin{aligned} dy &= c(E + E'') \cos \alpha \cdot d\alpha \\ dx &= -c(E + E'') \sin \alpha \cdot d\alpha \end{aligned} \quad \dots \text{式(2-22)}$$

ここで、曲率半径を ρ とすると、楕円の関係から次式を得る。

$$\rho = \left[\left(\frac{dx}{d\alpha} \right)^2 + \left(\frac{dy}{d\alpha} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = c(E + E'') = cT^* \quad \dots \text{式(2-23)}$$

従って、Wulff の作図法によれば、 T^*/h は一定であることを保障し、 $c=1/\tau^*b$ とすれば、 T^* は転位線に垂直方向に作用する張力を表すことになり、次式より導かれる。

$$T^* = E + E'' \quad \dots \text{式(2-24)}$$

ここで、 T^* と T について混乱がないように定義する。 T^* は転位線に対して垂直方向に作用する力であり、 T は転位線の接線方向に作用する力である。弾性ひずみエネルギーの方位依存性を考慮しない場合は、 $E''=0$ であり、 $T^*=E=T$ となるから、力の作用する方向を厳密に区別する必要はない。しかしながら、弾性ひずみエネルギーの方位依存性を区別する場合の転位素片の端点に作用する力は、転位に対して垂直成分の力 F_t や水平成分の力 F_n の合力を考える必要がある。

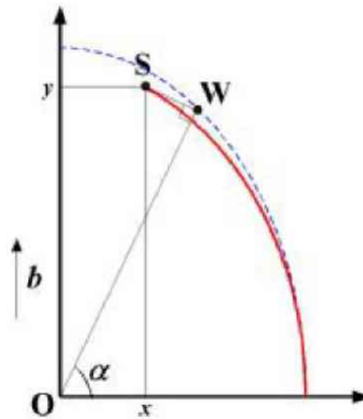


図 2.32 Wulff construction による転位形状の作図。(青点線は $E(\alpha)$ の polar plot、赤点線は Wulff 作図法により得られる転位形状^[5])

図 2.33 は Nogiwa らによって、Wulff 作図法により作図された純鉄における転位形状である。弾性ひずみエネルギーには、式(2-1)および式(2-2)を用い、また数式における各定数は、剛性率： $\mu = 83 \text{ GPa}$ 、バーガースベクトル： $b = 0.248 \text{ nm}$ 、ポアソン比： $\nu = 0.33$ 、 $r_0=b=0.248$ 、 $R=(\text{平均障害物間隔}) \approx 100 \text{ nm}$ を用いて計算されたと報告されている。図 2.33 から明らかなように、転位形状はバーガースベクトルの方向であるらせん方向に伸びていることが確認できる。式(2-1)、式(2-2)で与えられる弾性ひずみエネルギーにおいて、らせん転位の場合は $\theta=0$ 、刃状転位の場合は $\pi/2$ のときである。従って、楕円の長軸と短軸の

比： $a_{\text{screw}}/a_{\text{edge}}$ は次式で与えられる。

$$\frac{a_{\text{screw}}}{a_{\text{edge}}} = \frac{E\left(\frac{\pi}{2}\right)}{E(0)} = \frac{1}{1-\nu} \quad \dots \text{式(2-25)}$$

式(2-25)を用いて、本研究にて使用している純バナジウム、および、V-4Cr-4Ti 合金の場合の比率を算出してみると、純バナジウム、V-4Cr-4Ti 合金のいずれの場合でも、 $\nu=0.36$ であるため、 $a_{\text{screw}}/a_{\text{edge}}=1.56$ となる。

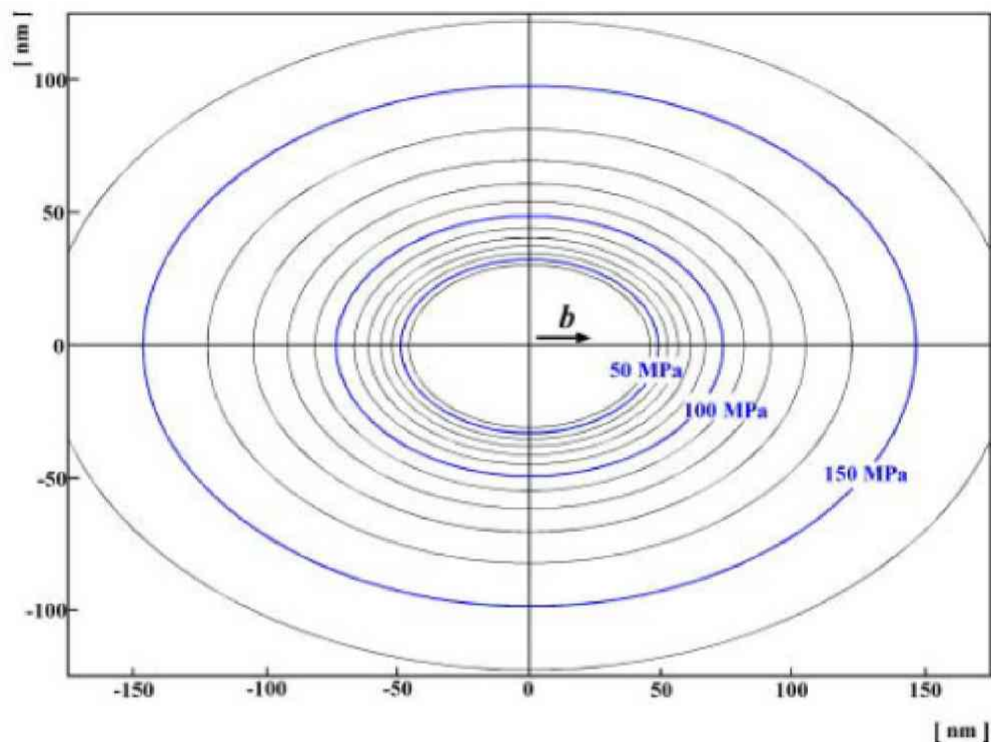


図 2.33 Wulff の作図法による各外部応力下での純鉄の転位形状(青字は外部応力の値)^[5]

2. 9 転位の臨界張り出し角と障害物の抵抗力の測定方法について

運動転位の臨界張り出し角の測定においてもまた、障害物強度の評価のために、Wulff の作図法による転位形状(以下、Wulff の楕円)を運動転位に当てはめて、張り出し角を測定し、測定誤差を検討している報告がなされている^[5,31,32]。その場合、運動転位に Wulff の楕円を当てはめた場合と、当てはめない場合を比較すると、Wulff の楕円を当てはめたほうが、測定に伴う個人差をかなり低減することができ、精度良く測定できるとの報告がなされている。また Wulff の楕円を当てはめることで、実際の測定誤差の範囲は $\pm 2^\circ$ 程度、障害物強度の値においては、 ± 0.015 程度におさえることができると報告されている^[5]。

従って、本研究においては上記知見より、測定誤差をできるだけ少なくするために、Wulff

の楕円を運動転位に当てはめて、障害物強度を測定することにした。

2. 1 0 機械的特性試験

2. 1 0. 1 ビッカース硬さ試験

硬さとは、他の物質を接触させて変形を加えたときにその物質や材料が示す抵抗のことである。定量的な評価のために種々の変形手法と抵抗の表現方法が提案されているが、最も多く用いられているのは押し込み硬さである。押し込み硬さでは、剛体とみなせる特定の圧子を試料の表面に押し込んだときに生じる永久変形の量と押し込み荷重により硬さを定義し、圧子の形状などにより、幾つかの測定方法に分類される。ビッカース硬さでは、対面角 α が 136° の四角錐ダイヤモンド圧子を用いて測定する。圧子を一定荷重 $F[N]$ で試験面に押し込み、生じた永久くぼみの表面積 $S[mm^2]$ から F/S によって硬さを求める。記号には H_v を用いる。永久くぼみの対角線の長さを $d[mm]$ とすると、表面積 S は以下のように表される。

$$H_v = \frac{F}{S} = \frac{2F}{d^2} \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) = 1.853 \frac{F}{d^2} \quad \cdots \text{式(2-26)}$$

測定には島津製作所製：HMV-1Tを用い、測定は安定した台の上で行った。また電解研磨により、試料表面の加工ひずみ層を除去した平滑な状態で試験を行った。測定に際しては、同一試料内でも粒界および粒界近傍など局所的と判断される場所は避けて測定を行った。また圧子を試料に押し込むと、圧痕ができる。この圧痕近傍では、塑性変形が起きているため、正確なビッカース硬さを測定することができない。そこで圧痕と圧痕の間は十分に間隔をおき、お互いの変形の影響が及ばないように配慮した。試験条件としては、押し込み荷重は $490.3mN$ 、保持時間は5秒間の条件で試験を行った。

第2章 引用文献

- [1]. 日本金属学会編, “結晶の塑性”, (1977), 丸善.
- [2]. 木村宏, “材料強度の考え方”, (1998), アグネ技術センター.
- [3]. L.M. Brown and R.K. Ham, “Strengthening Methods in Crystals”, edited by A. Kelly and R.B. Nicholson, p. 12, Elsevier (1971).
- [4]. A. J. Ardell, Metall. Trans., 16A (1985) 2131.
- [5]. 野際公宏, 東北大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻, 博士論文 (2006).
- [6]. A.J.E. Foreman, Acta Metall., 3 (1955) 322.
- [7]. U.F. Kocks, Philos. Mag., 1 (1965) 541.
- [8]. A.J.E. Foreman and M.J. Makin, Philos. Mag., 14 (1966) 911.
- [9]. A.J.E. Foreman and M.J. Makin, Can. J. Phys., 215 (1967) 511.
- [10]. J. Friedel, in “Electron Microscopy and Strength of Crystals”, Proc. 1st Berkeley Int. Materials Conf. (New York: Interscience, 1963) p.634.
- [11]. D.J. Bacon, Yu.N. Osetsky, J. Nucl. Mater., 329-333 (2004) 1233-1237.
- [12]. Russell KC, Brown LM (1972) Acta Metall., 20, 969-974.
- [13]. R.E. Stoller, S.J. Zinkle, J. Nucl. Mater., 283-287 (2000) 349-352.
- [14]. G.I. Taylor, J. Inst. Met., 62 (1938) 307.
- [15]. G.I. Taylor, in “Deformation and flow of Solids”, Springer, Berlin (1956) p. 3.
- [16]. 丸山公一 編著, 中島英治 著, “高温強度の材料科学”, 内田老鶴圃 (1997).
- [17]. 金属・1991年9月号 バナジウム合金の現状と展望 (1991).
- [18]. 諸住正太郎, 河西寛, 長崎誠三 他, 金属・1991年9月号 2-80.
- [19]. 秀和システム 田中和明, “よくわかる最新金属の基本と仕組み”, (2006).
- [20]. 内田老鶴圃 坂公恭, “結晶電子顕微鏡学”, (2005).
- [21]. 梶原佑介, 福井大学大学院工学研究科原子力・エネルギー安全工学専攻, 修士論文 (2012).
- [22]. 日本材料科学会, “寿命・余寿命予測と材料(第1版)”, 裳華房, (2006).
- [23]. J.M. Chen, T. Nagasaka, T. Muroga, S.Y. Qiu, C. Li, N. Nita, J. Nucl. Mater., 374 (2008) 298-303.
- [24]. P.F. Zheng, T. Nagasaka, T. Muroga, J.M. Chen, Y.F. Li, Fusion Engineering Design, 86 (2011) 2561-2564.
- [25]. 岩崎将大, 福井大学大学院工学研究科原子力・エネルギー安全工学専攻, 修士論文 (2012).
- [26]. P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley and M.J. Whelan, “Electron Microscopy of Thin Crystals”, (Butterworth, 1965).
- [27]. G. deWit and J.S. Koehler, Phys. Rev., 116 (1959) 1113.
- [28]. H. Matsui, H. Saka, K. Noda, H. Kimura and T. Imura, Scr. Metall., 8 (1974) 467.

- [29]. F. Louchet and L.P. Kubin, *Philos. Mag.*, A39 (1970) 433.
- [30]. L.M. Brown and R.K. Ham, "Strengthening Methods in Crystals", edited by A. Kelly and R.B. Nicholson, p. 12, Elsevier (1971).
- [31]. F. Pettinari, A. Couret, D. Caillard, G. Molenat, N. Clememt and A. Coujou, *J. Microscopy*, Vol.203, Pt 1, July 2001, pp.47-56.
- [32]. A. Couret, *Philos. Mag. A.*, 1999, vol. 79, No.8, 1977-1994.

第3章 V-4Cr-4Ti 合金による運動転位と析出物との相互作用に関する研究

3. 1 はじめに

バナジウム合金における硬化・脆化の原因の一つに、材料の高温環境下での経年化に伴うチタン微細析出物の発生が運動転位の障害となることが挙げられる。実際には高温強度と低温脆性のバランスを保つために、析出物発生による材料強化が目的であるが、このような背景のもと、これまでバナジウム合金においては照射実験とともに、比較的試料の準備が簡単な熱時効材を用いた実験が行われてきた。しかしながら、今までの研究においては機械的特性試験や TEM 観察などが主であり、硬化メカニズムに関する研究は皆無であるのが現状である。

そこで本研究においては、TEM 内引張『その場』観察法を用いることにより、微細析出物の障害物強度 α を高精度に得ることができる特徴を活かして、V-4Cr-4Ti 合金に発生するチタン微細析出物の障害物強度を高精度に求め、また TEM 内引張『その場』観察法から求められる降伏応力と機械的特性試験などからの降伏応力との比較を行い、これらの関連性を調べることにした。

3. 2 本章の研究目的

本章では、バナジウム合金による析出硬化メカニズムを定量的に理解する(障害物強度を求める)ために、ブランケット候補材の V-4Cr-4Ti 合金の熱時効材を用いた実験により、具体的に以下の知見を得ることを目的とした。

- ・運動転位を律速する転位成分について調べる。
- ・Ti(OCN)析出物のサイズ、数密度を変化させた試料を作製し、それぞれの場合の障害物強度の定量的評価を行う。
- ・TEM 内引張『その場』観察法により得られた障害物強度・間隔を用いて、Ti(OCN)析出物の数密度および機械的性質などとの整合性を検証する。

3. 3 実験結果

3. 3. 1 TEM 観察による Ti(OCN)析出物のサイズ、数密度について

図 3.1(a)~(d)に、V-4Cr-4Ti にて発生した析出物の暗視野像を示す。暗視野像の場合では、白く見えるものが析出物である。図 3.1(a)では、溶体化処理材の暗視野像を示すが、析出物は観察されなかった。また図 3.1(b)には、熱時効処理を施した試料(600°C×20hr)の暗視野像を示す。図 3.1(b)から明らかなように、試料(600°C×20hr)では、微細な析出物が確認された。また試料(800°C×20hr)の試料における TEM 観察像を図 3.1(c)に示す。試料(800°C×20hr)の場合では、図 3.1(c)のように試料(600°C×20hr)では見られなかった 100nm を超える析出物を数カ所で確認された。また試料(1100°C×3hr)の試料における TEM 観察像を図 3.1(d)に示す。試料(1100°C×3hr)では、試料(600°C×20hr)と似たような析出物が確認された。また試料(600°C×20hr)、試料(800°C×20hr)、試料(1100°C×3hr)において、TEM 観察像により

撮影された析出物の数を測定し、試料厚さを 100nm と仮定することで体積数密度の算出を行った。表 3.1 に析出物サイズと体積数密度との関係を示す。試料(1100℃×3hr)においては、熱時効温度が試料(600℃×20hr)に比べて大きいため、析出物サイズが大きく、体積数密度が小さい値であることが分かる。また試料(800℃×20hr)においては、熱時効時間や熱時効温度が試料(600℃×20hr)に比べていずれも大きいことより析出物サイズが極端に大きく、また体積数密度の値も極端に小さいなど、試料(600℃×20hr)とは大きく異なる析出物が発生した。

表 3.1 V-4Cr-4Ti 合金に発生した析出物サイズと体積数密度

熱時効条件	析出物サイズ：d(nm)	数密度：N(m ⁻³)
溶体化処理材	----	----
試料(600℃×20hr)	4	2.2×10^{22}
試料(800℃×20hr)	200	2.1×10^{19}
試料(1100℃×3hr)	5	1.8×10^{22}

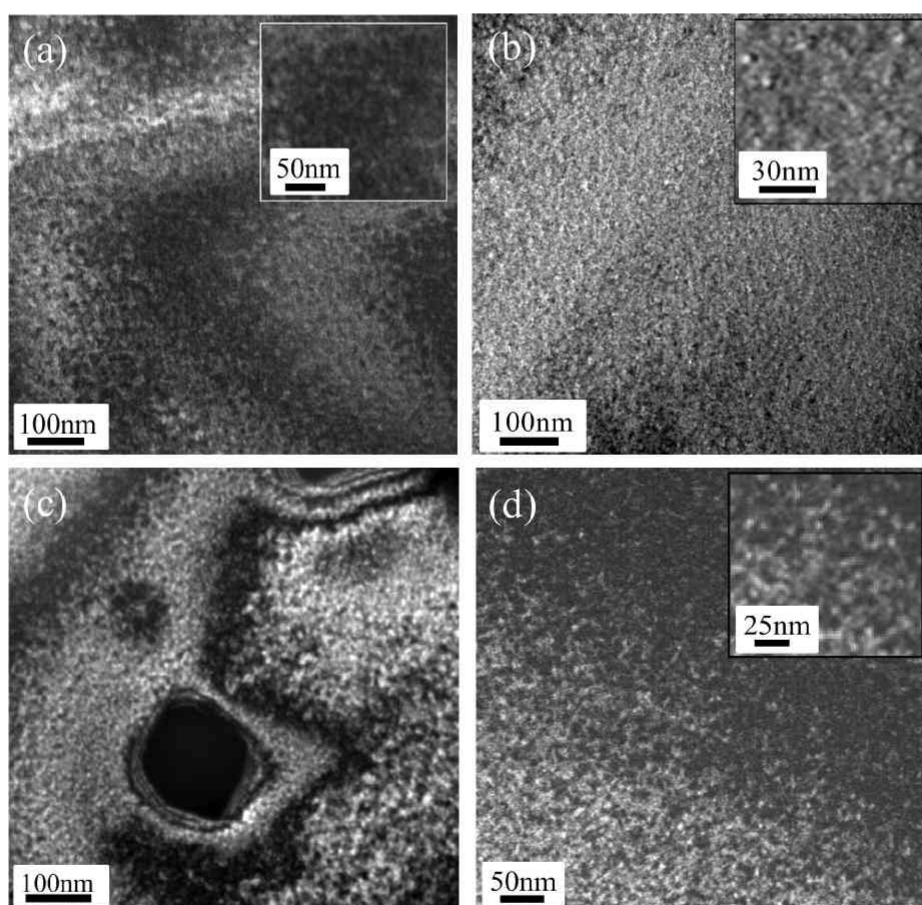


図 3.1 暗視野像 (a) 溶体化処理材、(b) 試料(600℃×20hr)、(c) 試料(800℃×20hr)、(d) 試料(1100℃×3hr)

3. 3. 2 観察された析出物の性状について

V-4Cr-4Ti 合金において発生する析出物については、Zheng らによって、Ti(OCN)と報告されている^[1]。そこで本実験において観察された析出物も同じ性状のものかを調べるため、JEOL 製 JSM-7001F にて、加速電圧 15kV、照射電流 1nA の条件で、試料(600°C×20hr)での EDS 分析を行った。その EDS 分析結果を図 3.2 に示す。EDS 分析の結果より、チタン、酸素、炭素のピークが認められたが、チタンのピークが顕著に見られたことより、チタンリッチの Ti(OCN)析出物が発生していることが分かる。

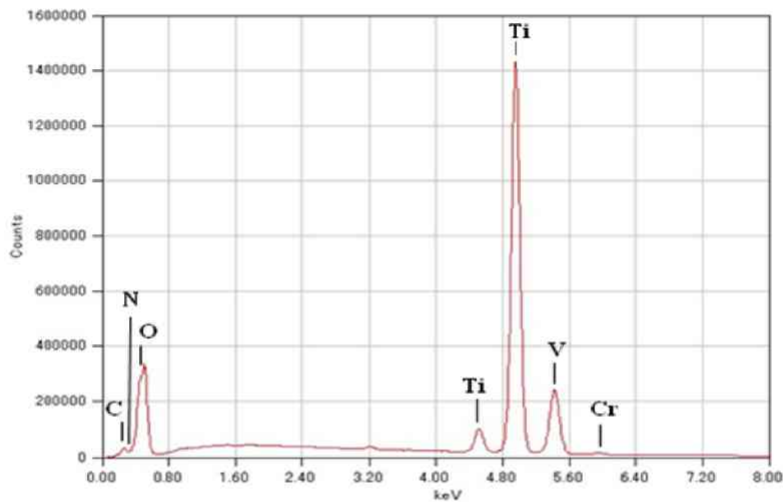
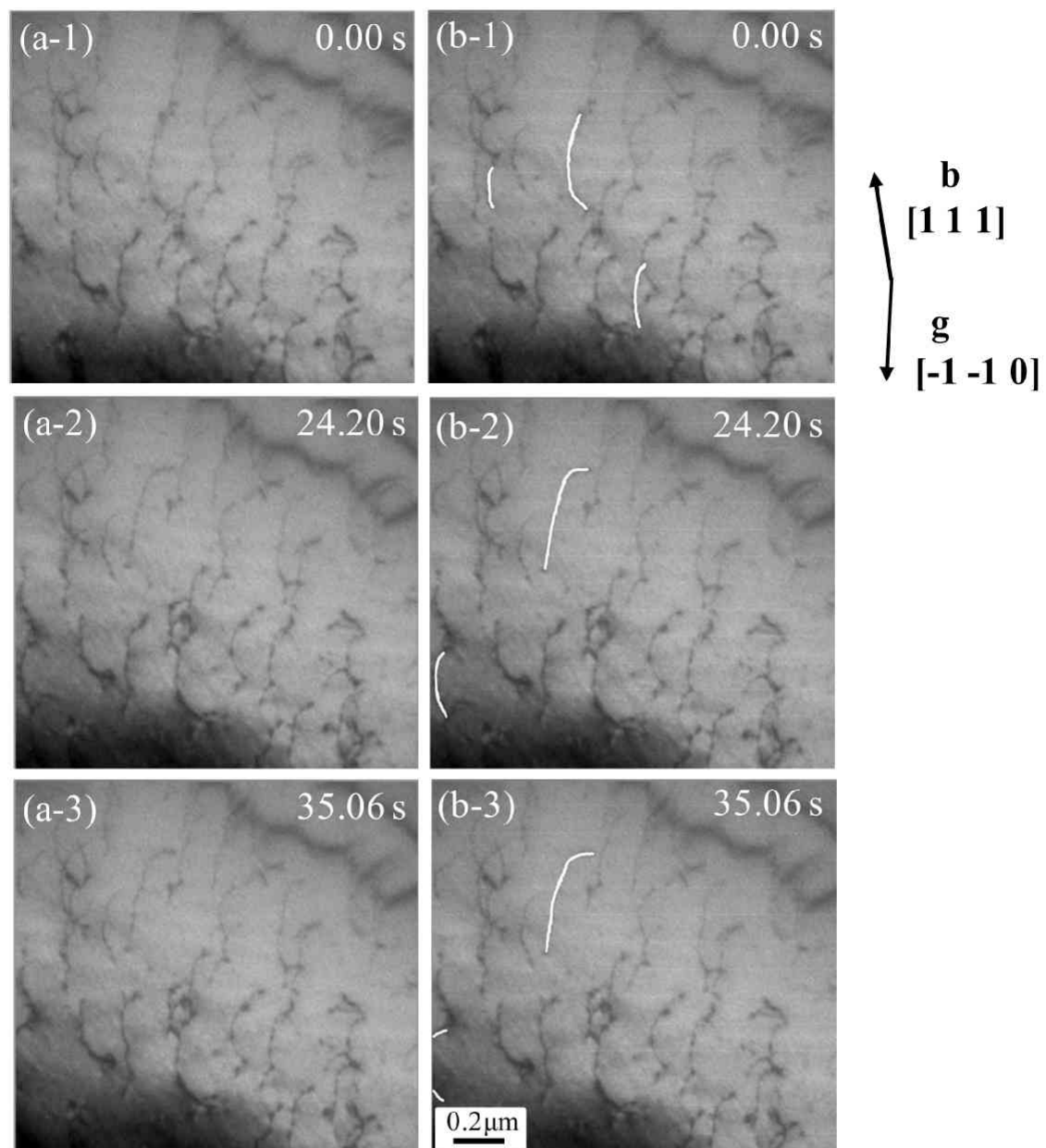


図 3.2 析出物の EDS 分析結果(試料(600°C×20hr))

3. 3. 3 TEM 内引張『その場』観察

(1) 各実験条件毎の運動転位の挙動

図 3.3 には溶体化処理材での TEM 内引張『その場』観察の結果を示す。また図 3.4 には熱時効を施した試料(600°C×20hr)の試料での観察結果を、図 3.5 には試料(800°C×20hr)、図 3.6 には試料(1100°C×3hr)の観察結果を示す。



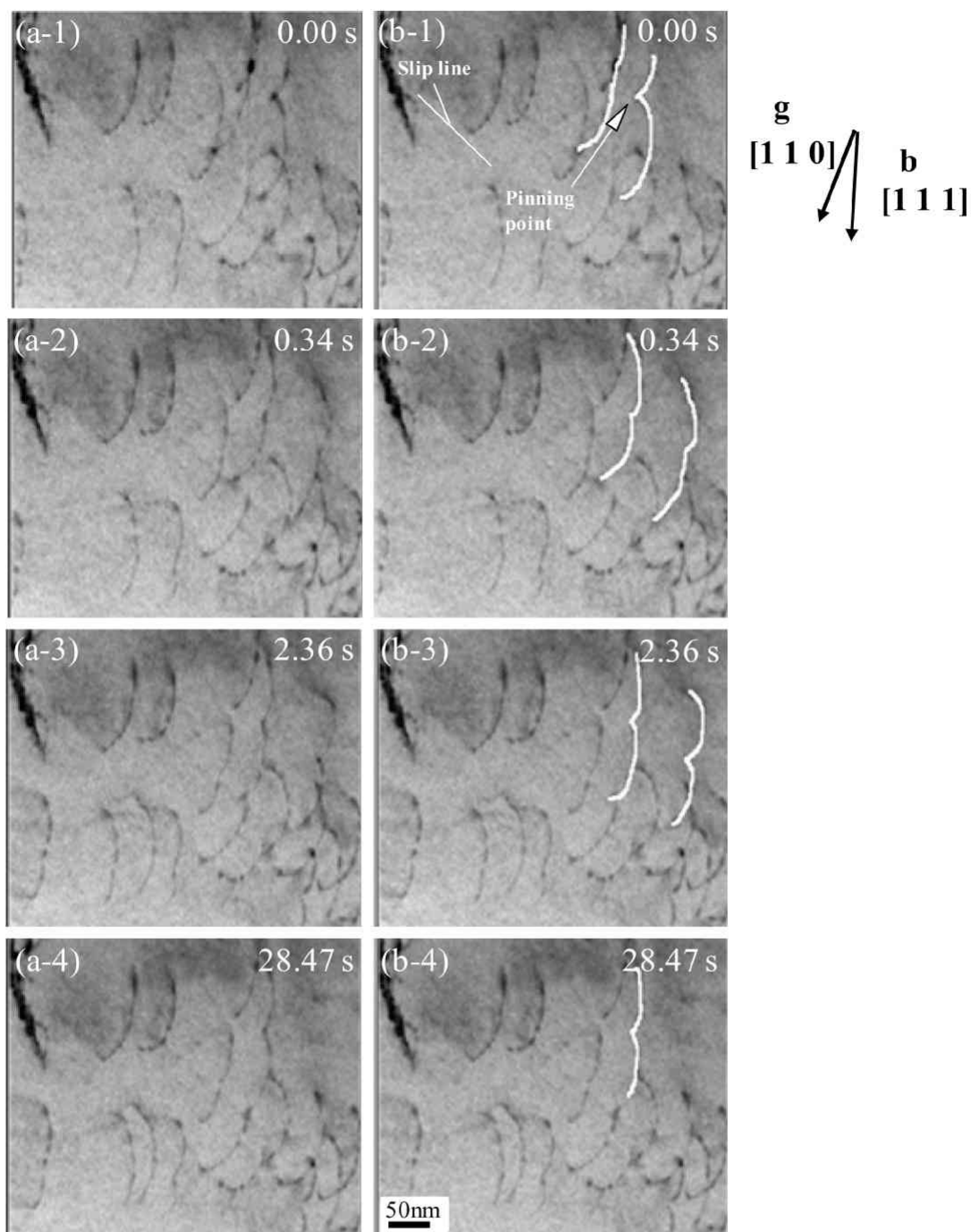
Incident beam direction : $[1 \ -1 \ 5]$,
 Slip plane : $(-2 \ 1 \ 1)$, Slip direction : $[1 \ 1 \ 1]$

図 3.3 TEM 内引張『その場』観察による溶体化処理材の運動転位の様子

図中の(a-1)～(a-3)は TEM 観察像による連続写真。(b-1)～(b-3)は、(a-1)～(a-3)の写真の転位線部分のみをトレースしたもの。(入射方向、すべり面、すべり方向は図中に記載。)

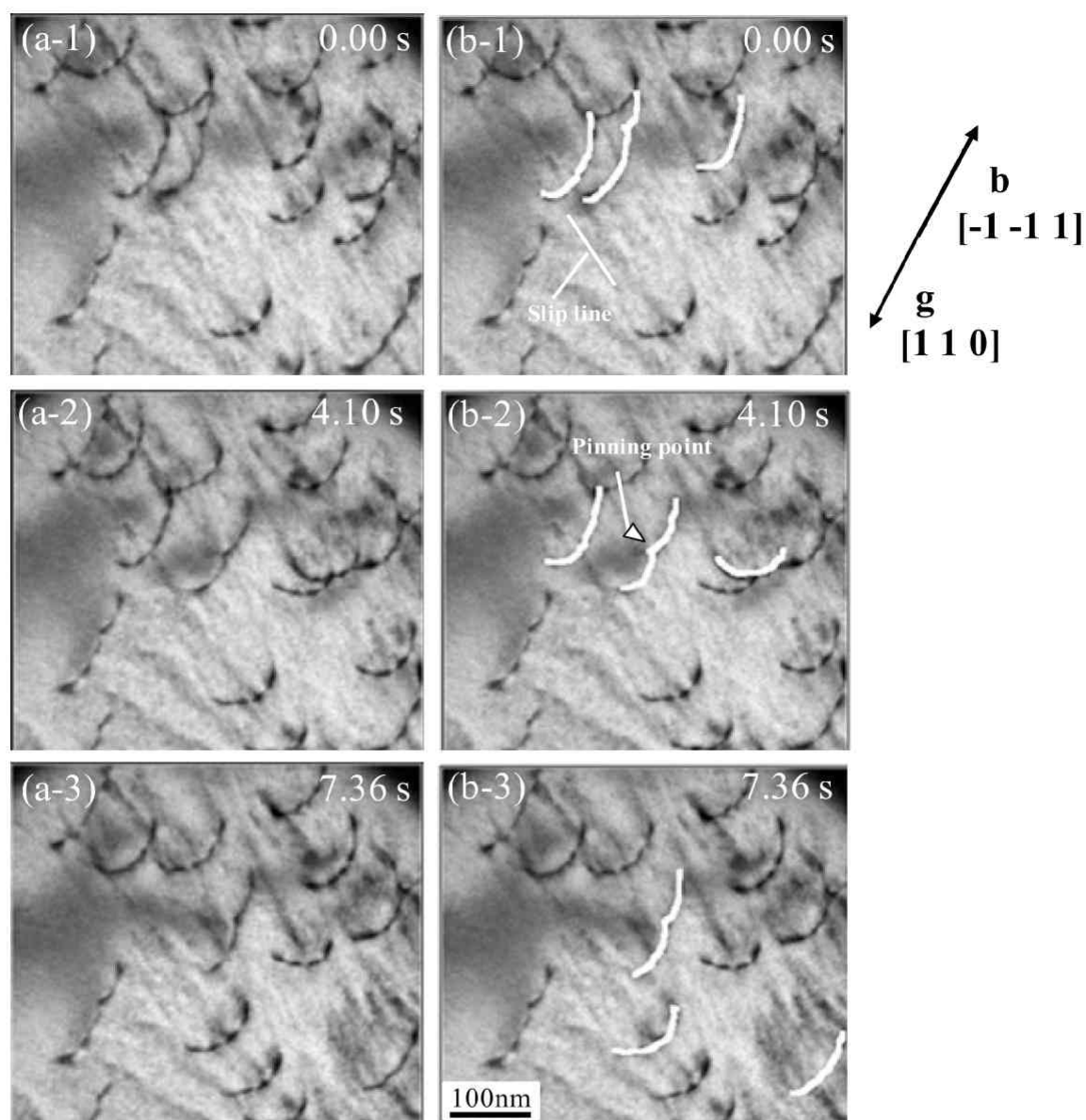
※試料条件 : $1100^{\circ}\text{C} \times 8\text{hr}$ の溶体化処理。

※図中の \mathbf{b} はバーガースベクトル、 \mathbf{g} は逆格子ベクトル。



Incident beam direction : $[1 \ -1 \ 7]$,
 Slip plane : $(-1 \ -1 \ 2)$, Slip direction : $[1 \ 1 \ 1]$

図 3.4 TEM 内引張『その場』観察による試料($600^{\circ}\text{C} \times 20\text{hr}$)の運動転位の様子
 図中の(a-1)～(a-4)は TEM 観察像による連続写真。(b-1)～(b-4)は、(a-1)～(a-4)の写真の転位線部分のみをトレースしたもの。(入射方向、すべり面、すべり方向は図中に記載。)
 ※試料条件 : $1100^{\circ}\text{C} \times 8\text{hr}$ の溶体化処理 + $1000^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr} + 600^{\circ}\text{C} \times 20\text{hr}$ の熱時効処理。
 ※図中の b はバーガースベクトル、g は逆格子ベクトル。

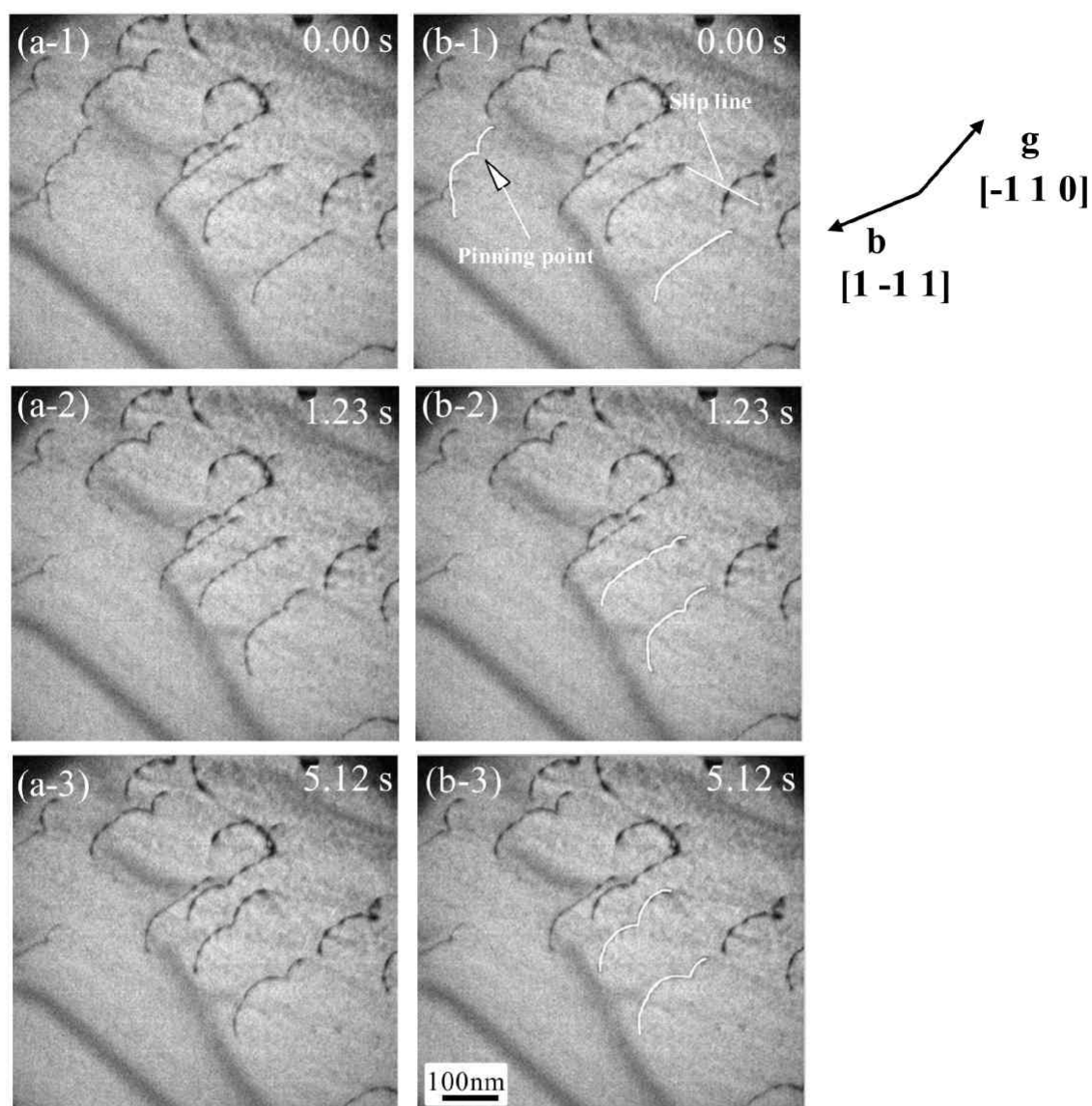


Incident beam direction : $[0\ 0\ 1]$,
 Slip plane : $(1\ 0\ 1)$, Slip direction : $[-1\ -1\ 1]$

図 3.5 TEM 内引張『その場』観察による試料($800^{\circ}\text{C}\times 20\text{hr}$)の運動転位の様子
 図中の(a-1)～(a-3)は TEM 観察像による連続写真。(b-1)～(b-3)は、(a-1)～(a-3)の写真の転位線部分のみをトレースしたもの。(入射方向、すべり面、すべり方向は図中に記載。)

※試料条件 : $1100^{\circ}\text{C}\times 8\text{hr}$ の溶体化処理 + $1000^{\circ}\text{C}\times 1\text{hr} + 800^{\circ}\text{C}\times 20\text{hr}$ の熱時効処理。

※図中の \mathbf{b} はバーガースベクトル、 \mathbf{g} は逆格子ベクトル。



Incident beam direction : $[2\ 2\ 3]$,
 Slip plane : $(0\ 1\ 1)$, Slip direction : $[1\ -1\ 1]$

図 3.6 TEM 内引張『その場』観察による試料($1100^{\circ}\text{C}\times 3\text{hr}$)の運動転位の様子
 図中の(a-1)～(a-3)は TEM 観察像による連続写真。(b-1)～(b-3)は、(a-1)～(a-3)の写真の転位線部分のみをトレースしたもの。(入射方向、すべり面、すべり方向は図中に記載。)
 ※試料条件 : $1100^{\circ}\text{C}\times 8\text{hr}$ の溶体化処理 + $1000^{\circ}\text{C}\times 1\text{hr}$ + $1100^{\circ}\text{C}\times 3\text{hr}$ の熱時効処理。
 ※図中の \mathbf{b} はバーガースベクトル、 \mathbf{g} は逆格子ベクトル。

試料を TEM 内で引っ張ることによって転位が運動をはじめ、それに伴い、すべり線の発生が認められた。図 3.3 のような溶体化処理材での観察結果では、障害物となる析出物がほとんど見られなかったため、運動転位は一部を除き、ほとんどピン止めされることのない運動転位が観察された。このような溶体化処理材において観察されたピン止め転位の原因は、①Ti(OCN)析出物、②二重交差すべりなどで発生したジョグやデブリの形成などが考えられる。これらの中から障害物を厳密に特定するのは困難であるが、いずれにしても、『その場』観察の結果ではピン止め点の数は少なく、運動転位に対して大きな影響を及ぼす程ではない。また全体の運動転位は比較的動きも遅く、ピン止め点に動きが律速されている訳ではないので、粘性運動に近いものであると考えられる。それに対して、図 3.4 の試料(600°C×20hr)においては溶体化処理材とは異なり、運動転位が析出物によりピン止めされ、張り出した様子が観察されている(図 3.4(a))。またピン止め後、張り出し角が徐々に鋭角になり臨界張り出し角に達すると、転位は析出物を通過し、また別の析出物によりピン止めされた(図 3.4(b))。また次の析出物でも臨界張り出し角に達した転位は、析出物を通過し再び移動しはじめることが確認された。このように溶体化処理材に対して熱時効材では、転位のピン止め点の数ははるかに多く、転位の運動もピン止め点からの離脱に律速されており、自由飛行運動となっている。このようなピン止め点の個数、転位の運動の様子(粘性運動または自由飛行運動)の差を考えると、試料(600°C×20hr)において観察される転位の障害物は通常の TEM 観察では観察が困難なサイズの Ti(OCN)析出物であると考えられる。また図 3.5、図 3.6 の試料(800°C×20hr)と試料(1100°C×3hr)の熱時効材においても試料(600°C×20hr)の熱時効材と同様に運動転位の途中で析出物によりピン止めされ、その後張り出し角が徐々に鋭角になり、析出物を通過し運動する様子が確認できた。従って、試料(1100°C×3hr)においても、試料(600°C×20hr)と同じく観察困難なサイズの Ti(OCN)析出物が発生していると考えられる。しかしながら、試料(800°C×20hr)では、試料(600°C×20hr)や試料(1100°C×3hr)と比べると、明らかに析出物によりピン止めされる転位の数が少なかった。また試料(800°C×20hr)の『その場』観察中においては、図 3.1(c)で見られたような 200nm の大きさの析出物は図 3.5 に示すように確認されなかった。従って、試料(800°C×20hr)においては表 3.1 より体積数密度も他の条件に比べて極端に少なく、また析出物サイズも試料厚さと同等、もしくはそれ以上の大きさであることから、運動転位と析出物が相互作用を起こしていないことが考えられる。

また図 3.3～図 3.6 において観察された転位は、バーガースペクトルの方向から、いずれもらせん成分の強い混合転位であった。また本実験における試料(600°C×20hr)、試料(800°C×20hr)、試料(1100°C×3hr)では、らせん成分の強い混合転位と析出物の相互作用のみ確認され、刃状成分の強い混合転位と析出物の相互作用は確認されなかった。一般的に転位の運動速度は、らせん転位よりも刃状転位の方が速いことは明らかである。全体的な転位の形状がバーガースペクトルと平行になることは、2. 8 節で示したように、らせん転位のパイエルス応力と転位の弾性ひずみエネルギーの異方性に起因する転位の方位依存性が原

因となる。本実験結果においても、転位形状の方位依存性の影響があることは、図 3.3～図 3.6 の転位の張り出し形状からも明らかである。

(2) すべり系の決定、および、画像の紙面補正

TEM によって観察された熱時効材における運動転位の張り出し角の大きさや障害物間隔などは、実際に転位が運動しているすべり面と同じとは限らないので単純に比較することはできず、またすべり面上にある正確な転位形状を把握しなければならない。そこですべり系の決定方法においては、2. 7 節にて述べた Nogiwa らによって提案されている、観察されたすべり線およびシュミット因子を考慮することにより、運動転位のすべり面とすべり方向を決定した。

すべり系は、本実験で使用している V-4Cr-4Ti 合金は BCC 金属であるので、すべり方向は<111>方向、すべり面は{110}または{112}面にあると仮定し、この中において、すべり線、シュミット因子の値が比較的大きいものをすべり系と判断した。また TEM における入射ビームの方向については、指数付けによる 2. 7. 3 節にて述べた手法を用いて決定した。図 3.3～図 3.6 の下段には、画像の撮影時における入射ビーム方向とすべり系を示す。決定されたすべり系、入射ビーム方向を元に、すべり線が水平方向に来るように画像を回転し、その後、TEM 観察像を紙面と一致させて画像補正を行った。また画像補正後、バーガースベクトルの確認、および、精度よく臨界張り出し角の測定を行うために、Wulff の楕円を転位形状に当てはめ測定を行った。また併せて、障害物の間隔測定も行った。

(3) 障害物強度の算出

1) 張り出し角度、および、障害物間隔の測定

図3.7に熱時効時間が異なる条件での障害物強度の分布を示す。横軸は障害物強度を表しており、0が最小値であり、反対に1が最大値を意味する。障害物強度の値： α は式(3-1)のように、転位の張り出し角度： ϕ_c を用いて求められる。

$$\alpha = \cos\left(\frac{\phi_c}{2}\right) \quad \dots \text{式(3-1)}$$

ここで運動転位が析出物にピン止めされた数について述べると、試料(600°C×20hr)で 29、試料(800°C×20hr)で 6、試料(1100°C×3hr)で 75 と、試料(1100°C×3hr)が最も運動転位が析出物にピン止めされ、試料(800°C×20hr)においては殆どピン止めされているところが確認されなかった。従って、試料(800°C×20hr)においてはピン止め数も 6 と少ないことから、TEM 観察像では観察が困難なジョグやデブリと相互作用を起こしていることが考えられ、また析出物サイズも 200nm と試料膜厚(100nm)より大きいサイズであり、体積数密度も少ないことから、TEM 内引張『その場』観察法では測定できない範囲の析出物が発生したと判断し、本実験では運動転位が析出物と相互作用を起こしていないと判断した。また表 3.2

には、Ti(OCN)析出物のサイズと障害物強度、障害物間隔の平均値を示す。ここで各熱時効条件の障害物強度を比較すると、試料(1100°C×3hr)のほうが、試料(600°C×20hr)より大きい値であった。

また試料(600°C×20hr)と試料(1100°C×3hr)にて測定された障害物強度をヒストグラムにしたものを図 3.7 に示す。図 3.7 より、試料(600°C×20hr)と試料(1100°C×3hr)のいずれも、ガウス分布に近い形状であるのが確認できる。

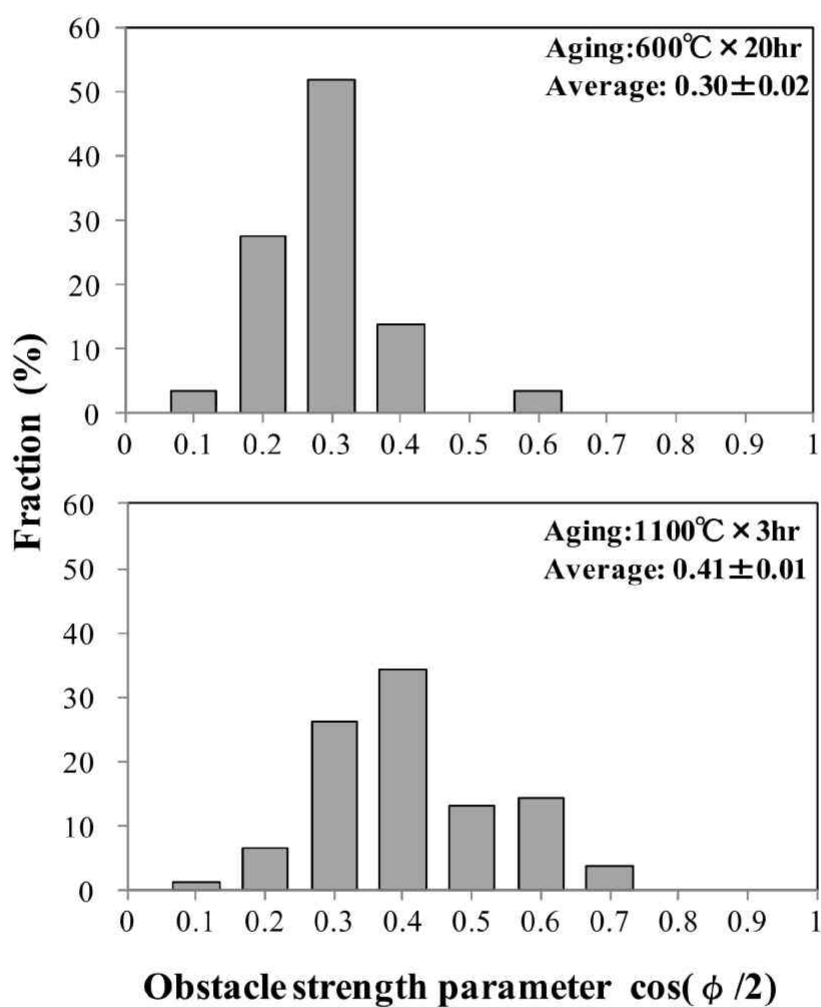


図 3.7 試料(600°C×20hr)、試料(800°C×20hr)、試料(1100°C×3hr)における障害物強度 α の分布

表 3.2 析出物サイズと障害物強度(平均値)、障害物間隔(平均値)との関係

熱時効条件	析出物サイズ： d(nm)	臨界張り出し 角度： $\phi_c(^{\circ})$	障害物強度： α	障害物間隔： L(nm)
試料(600℃ ×20hr)	4	145	0.30(±0.02)	72(±5)
試料(800℃ ×20hr)	200	----	----	----
試料(1100℃ ×3hr)	5	130	0.41(±0.01)	108(±2)

2) Ti(OCN)析出物のサイズと障害物強度の関係

本実験において障害物強度は、試料(600℃×20hr)、試料(1100℃×3hr)の順に大きくなっている。Nogiwa²⁾らによって報告されている Fe-Cu 合金の銅の析出物サイズと障害物強度の関係は、析出物サイズが大きくなるほど障害物強度が増加すると報告されており、これを元に考察すると、析出物サイズの大きい試料(1100℃×3hr)のほうが、試料(600℃×20hr)より、障害物強度の値が大きくなるはずであり、本実験結果でもそのような障害物強度のサイズ依存性が確認された。

また試料(600℃×20hr)、試料(1100℃×3hr)において、運動転位と析出物の相互作用に関するデータが精度良く取得できているかどうかを検証するために、ビッカース硬さ試験を用いた巨視的パラメータとの比較を行った。またそれに併せて、析出硬化を起こしていない試料(800℃×20hr)においても、同様にビッカース硬さ試験を行ったので、併せて、3.4.3節にて述べることにする。

なおここで測定した障害物強度は、転位と析出物が初めて反応したときのものに限定しているわけではない。転位の発生源がどこであるのか限定するのが困難であり、『その場』観察中では転位が運動している領域を探しながらの観察となる。従って、転位が運動している領域が見つかる頃には、その領域では既にいくらかの転位がすべった後であることが多い。そのため、測定されるのは大部分が何度か転位と反応した後の析出物についての障害物強度であると考えられる。

3. 4 巨視的な機械的性質との比較

3. 4. 1 TEM 内引張『その場』観察による降伏応力

TEM 内引張『その場』観察により得られた障害物強度と障害物間隔の値から、引張試験やビッカース硬さ試験などから得られた降伏応力との関係付けが試みられている²⁾。具体的には、第2章にて述べた Foreman らの関係式である式(2-11)にて、臨界せん断応力を求めた後、式(2-14)によって多結晶の降伏応力に換算し、その降伏応力を析出物の粒子硬化による降伏応力の増加分として計算する方法である。TEM 内引張『その場』観察法により得ら

れた降伏応力： $\sigma_{y(in-situ)}$ は、溶体化処理材の降伏応力の値： $\sigma_{y(anneal)}$ に粒子硬化による降伏応力の増加分値： $\Delta\sigma_{y(polycrystal)}$ を加えることで評価でき、以下の式のようにになる。

$$\begin{aligned}\sigma_{y(in-situ)} &= \sigma_{y(anneal)} + \Delta\sigma_{y(polycrystal)} \\ &= \sigma_{y(anneal)} + M \cdot \Delta\tau_c \\ &= \sigma_{y(anneal)} + M \frac{\mu b}{L} \left[\cos\left(\frac{\phi_c}{2}\right) \right]^{\frac{3}{2}} \left(\frac{4\pi + \phi_c}{5\pi} \right) \quad \dots \text{式(3-2)}\end{aligned}$$

障害物強度や障害物間隔は、図 3.7 のように測定による分布を持つが、式(3-2)を用いた計算では『その場』観察により得られた平均値を用いることにした。また平均値を使用する妥当性の検証においては、3. 4. 2 節にて具体的に述べることにする。以上より、画像補正を行なった画像から計測した張り出し角度および障害物間隔の値を式(3-2)の右項に代入をして、TEM 内引張『その場』観察における降伏応力 $\Delta\sigma_{y(polycrystal)}$ を求めた。ここでイラー因子 M には 3.06 を用い、障害物間隔 L には表 3.2 に記載した値を、また剛性率 μ とバーガースベクトル b には純バナジウムの値である、 $\mu=50\text{GPa}$ 、 $b=0.271\text{nm}$ を用いて計算を行った。以下、表 3.3 に試料($600^\circ\text{C}\times 20\text{hr}$)、試料($1100^\circ\text{C}\times 3\text{hr}$)における $\Delta\sigma_{y(polycrystal)}$ の算出結果を示す。

表 3.3 熱時効条件と降伏応力の増加分との関係

熱時効条件	降伏応力の増加分： $\Delta\sigma_{y(polycrystal)}$ (MPa)
溶体化処理材	----
試料($600^\circ\text{C}\times 20\text{hr}$)	42.8
試料($1100^\circ\text{C}\times 3\text{hr}$)	55.3

表 3.3 の結果をみると、 $\Delta\sigma_{y(polycrystal)}$ は、試料($1100^\circ\text{C}\times 3\text{hr}$)のほうが試料($600^\circ\text{C}\times 20\text{hr}$)より大きくなっている。障害物強度は析出物サイズにしか依存しないが、降伏応力は体積数密度にも関係し、数密度が同じ場合、析出物サイズが大きいほうが降伏応力の値が増加する。表 3.3 より、試料($600^\circ\text{C}\times 20\text{hr}$)と試料($1100^\circ\text{C}\times 3\text{hr}$)のいずれも体積数密度と析出物サイズの値が類似していることから、 $\Delta\sigma_{y(polycrystal)}$ の値についても、近い値になっているのが確認できる。また障害物間隔 L においては、下記、図 3.8(a-1)のように、障害物間の距離を測定したものを用いて $\Delta\sigma_{y(polycrystal)}$ の値の算出を行った。第 4 章の純バナジウムによる運動転位とキャビティとの相互作用に関する研究においては、運動転位のピン止め点が図 3.8(a-2)のように 1 箇所しか観察されなかったため、ピン止め点と転位線の端までの距離を障害物間隔として取り扱うことで各実験条件における障害物間隔の比較を行った。測定の際には、

図 3.8(a-1)、(a-2)から、図 3.8(b-1)、(b-2)のように、転位線のみを抽出したトレース図を作成し、測定を行った。また図 3.8(a-2)、(b-2)の測定方法だと純粋な障害物間の距離ではないため、障害物間隔を低く見積もる可能性があり、参考値程度にしかならないことに注意が必要である。

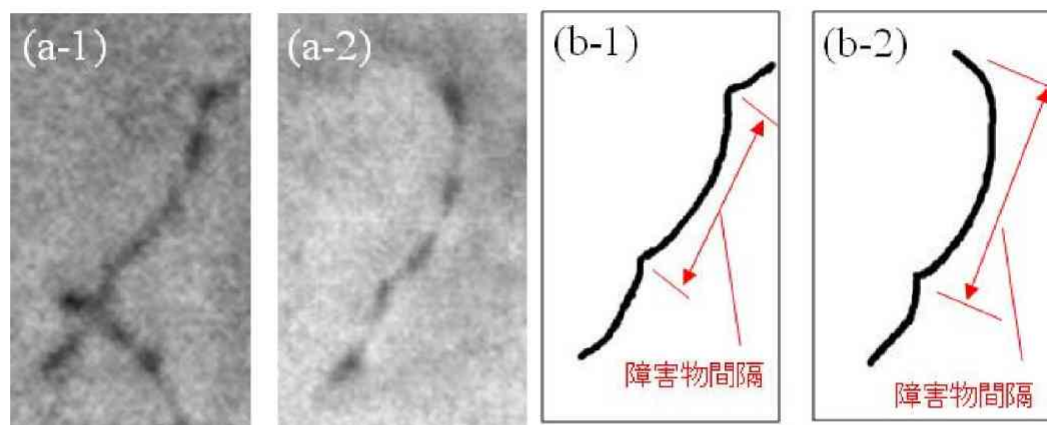


図 3.8 障害物間隔の測定例

3. 4. 2 障害物強度および間隔の分布と平均値について^[3]

前節の 3. 4. 1 節にて、本実験の降伏応力の増加分を算出するに当たり、障害物強度や障害物間隔を平均値化して算出を行った。一般的に図 3.7 に示されるように、障害物強度などが分布を持つとき、それらを代表する値として平均値を用いて良いかどうかについての検討は必要であると考えられる。場合によってはピークの位置が中心位置と異なる場合も考えられるため、巨視的パラメータとの関連付けにおいて、計算に用いる値により算出される降伏応力に与える影響も少なくないと考えられる。従って、平均値の引用についても検討が必要であると判断し、今までに報告されている検討結果を踏まえて考察する。

(1) Foreman や Markin による検討

Foreman や Markin^[4,5]らによって、障害物のランダム分布を考慮した際の障害物強度、およびせん断応力の算出式の提案がなされている。具体的には Foreman らは 2 通りの計算機シミュレーションを行い、障害物強度分布の取扱いについて検討をしている。まず一つの計算は、2 種類の障害物強度を持つ障害物をランダムに配列した場合であり、その際の臨界せん断応力の結果は、図 3.9 のようになると報告されている。2 種類の障害物が、それぞれ単独で存在した場合の臨界せん断応力を $\tau_1 = g(\phi_1)\mu b N_{S1}^{1/2}$ 、および $\tau_2 = g(\phi_2)\mu b N_{S2}^{1/2}$ とする。ここで N_S は障害物の面密度であり、また $g(\phi)$ は障害物強度を表すパラメータである。ここで 2 種類の障害物が混合しランダムに配列していることを考えると、混合則を考慮することで、 N_{S1} および N_{S2} はパラメータ C を介して、次のような関係が成り立つと考えられる。またパラメータ C については、2 種類の障害物を障害物 1、障害物 2 とすると、

障害物 1 に対する障害物 2 の相対比率を示している。

$$N_{S1} = (1-c)N_S, \quad N_{S2} = cN_S, \quad N_{S1} + N_{S2} = N_S \quad \dots \text{式(3-3)}$$

ここで図 3.9 では障害物が 2 種類存在する場合において、臨界張り出し角が、① $\phi_1=10^\circ$ および $\phi_2=90^\circ$ の場合におけるシミュレーション、また② $\phi_1=10^\circ$ および $\phi_2=130^\circ$ の場合のシミュレーション、③ $\phi_1=90^\circ$ および $\phi_2=130^\circ$ の場合における計算シミュレーションによる結果が示されている。これらのシミュレーション結果をフィッティングすることにより、以下の計算式を求めることができる。

$$\tau^2 = \tau_1^2 + \tau_2^2 \quad \dots \text{式(3-4)}$$

$$g^2 = g_1^2(1-c) + g_2^2c \quad \dots \text{式(3-5)}$$

また 2 種類の障害物強度に大きな差がない場合には、次式のほうが良い一致が得られると報告されている。

$$g = g_1(1-c) + g_2c \quad \dots \text{式(3-6)}$$

もう一つの計算は、障害物強度が図 3.10 に示したように一様分布である場合である。横軸は分布幅を示しており、分布の平均値(中央値)ごとに臨界せん断応力が示されている。図 3.10 に示されるように、分布幅が変化しても臨界せん断応力は、ほとんど一定であることが分かる。従って、臨界せん断応力を算出する際の障害物強度を平均値として用いても、大きな誤差がないのかもしれない。しかしながら、この計算では一様分布以外の場合における計算が行われていないため、更に検討が必要である。これについては Nogiwa^[3]らにより、TEM 内引張『その場』観察から測定された障害物強度について、平均値を用いて計算した場合と、式(3-5)による重み付け平均を用いて計算した場合の値の比較が行われており、重み付け平均を用いた方が約一割程度、障害物強度が上昇すると報告されている。

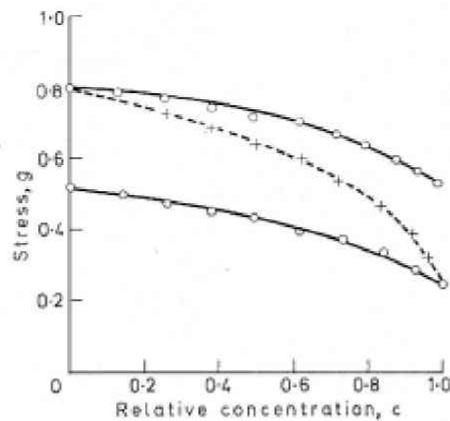


図 3.9 障害物強度が 2 種類ある場合の臨界せん断応力(横軸は分布幅)^[5]

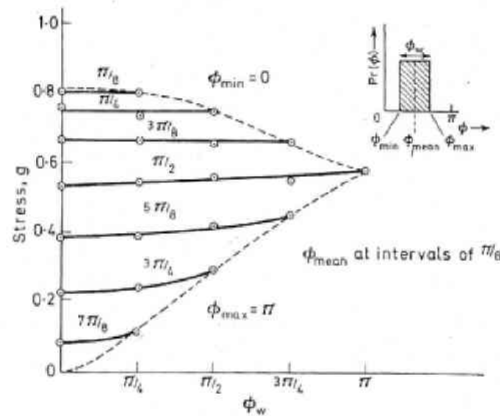


図 3.10 障害物強度が一様分布を持つ場合の臨界せん断応力(横軸は分布幅)^[5]

(2) MD や DD による知見

Foreman や Markin らにおいては、計算機スペックなどの問題から一様分布しか考慮されていない。しかし、最近の DD による計算機シミュレーションにおいては、障害物強度、および間隔の分布を考慮しているものが報告されている。Takahashi らによると、鉄中に障害物として銅析出物を配置させた場合の運動転位との挙動における DD 計算を行い、障害物強度および間隔の分布と流動応力の関係についてのモデル化が試みられている^[6]。それによると障害物強度、および間隔について、平均値を用いた場合に、臨界せん断応力のモデル化が可能であると報告されている。

以上のような障害物強度の重み付け平均値、および計算機シミュレーションによる知見から、Nogiwa らは障害物強度、および間隔の平均値を用いても、降伏応力の見積もりに大きな誤差がないと結論付けた。本研究においては、上記のような Takahashi らによる知見、および、Nogiwa らによって報告されている TEM 内引張『その場』観察法を用いた実験^[2,3,7]

に平均値を用いることで、微視的パラメータと巨視的パラメータが良い一致を示していることも踏まえて、本研究においても障害物強度、および降伏応力の値などに平均値を用いても問題ないと判断し、平均値を用いて算出することにした。

3. 4. 3 ビッカース硬さ試験による降伏応力

巨視的パラメータである機械的性質を調べるため、ビッカース硬さ試験による硬さ測定を行った。ビッカース硬さ試験による試験結果を表 3.4 に示す。測定方法については、1 つの試験片につき 17 箇所の圧痕をつけて測定し、そのうち最大最小の 2 箇所を除いた 15 箇所の平均値を取った。ビッカース硬さから降伏応力への変換式には、Zinkle^[8,9,10]らによって提案されている式(3-7)を用いて行った。また降伏応力の増加分 $\Delta\sigma_{y(Hv)}$ については、溶体化処理材を基準として、その差分より算出した。

$$\Delta \sigma_{y(Hv)} = 3\Delta Hv \quad \dots \text{式(3-7)}$$

ここで ΔHv はビッカース硬さ値の溶体化処理材との差異を示す。

表 3.4 ビッカース硬さ試験による測定結果

	溶体化処理材	試料(600℃ ×20hr)	試料(800℃ ×20hr)	試料(1100℃ ×3hr)
ビッカース硬さ 値 : Hv	138 146 141	156 167 170	145 137 134	148 142 149
	143 140 139	171 151 155	145 137 137	152 153 149
	151 136 145	152 162 159	137 136 134	148 151 150
	145 138 143	163 157 148	130 128 139	145 153 152
	137 143 140	148 150 162	143 144 139	146 150 150
平均 Hv	141.7	158.1	137.7	149.2
$\Delta\sigma_{y(Hv)}$	-----	49.5	-12	22.5

ビッカース硬さ試験の結果、試料(600℃×20hr)と試料(1100℃×3hr)の $\Delta\sigma_{y(Hv)}$ が増加し、また試料(800℃×20hr)の $\Delta\sigma_{y(Hv)}$ は減少する結果となった。ここで試料(800℃×20hr)においては、析出物発生による硬化が起きておらず、熱時効により結晶粒が大きくなることで、材料全体の軟化が起きているか、または析出物による硬化は起きているが、結晶粒による軟化の影響が大きいため溶体化処理材よりも降伏応力が小さくなっていることのいずれかが起きていることが考えられる。従って、次節にて結晶粒による降伏応力の変化の検証を行い、理論的に結晶粒の影響で降伏応力に減少が見られるかどうかの検証を行った。

3. 4. 4 結晶粒の大きさによる降伏応力の値検証

Lindley^[11]らによって、ホール・ペッチの関係式を用いることにより、結晶粒の大きさによる降伏応力の変化を算出できると報告されている。従って、本実験においても確認された結晶粒の大きさから降伏応力の算出を行った。結晶粒から降伏応力への換算式には、Lindley らによって報告されている式(3-8)を用いた。

$$\sigma_g = 305 + 450d^{-\frac{1}{2}} \quad \dots \text{式(3-8)}$$

ここで σ_g は降伏応力、 d は結晶粒の大きさを表している。また d の結晶粒サイズにおいては化学研磨を行い、結晶粒サイズを求めた。また化学研磨にはフッ酸溶液を用いて行った。表 3.5 に各熱時効条件における結晶粒の大きさと上記、式(3-8)によって算出した降伏応力 σ_g 、および、溶体化処理材との降伏応力の差分 $\Delta\sigma_g$ との関係を示す。

表 3.5 結晶粒と降伏応力との関係(ホール・ペッチの関係式)

熱時効条件	結晶粒 : $d(\mu\text{m})$	結晶粒による降伏 応力 : $\sigma_g(\text{MPa})$	溶体化処理材との降伏 応力の差 : $\Delta\sigma_g(\text{MPa})$
溶体化処理材	29.6	388	----
試料(600℃×20hr)	29.6	388	0
試料(800℃×20hr)	34.9	381	-7
試料(1100℃×3hr)	43.9	373	-15

表 3.5 より、降伏応力の値は溶体化処理材、および試料(600℃×20hr)が最も大きく、次いで試料(800℃×20hr)、試料(1100℃×3hr)の順になっている。また表 3.4 に示すビッカース硬さ試験の結果では、大きいものから順に、試料(600℃×20hr)、試料(1100℃×3hr)、溶体化処理材、試料(800℃×20hr)の順番となっている。従って、試料(600℃×20hr)においては結晶粒の大きさは溶体化処理材と殆ど変化していないことより、結晶粒における軟化は見られずに、純粋に析出物の発生による硬化のみが起きていることが考えられる。また試料(800℃×20hr)、試料(1100℃×3hr)においては、結晶粒の大きさが溶体化処理材より大きく、降伏応力 σ_g の低下が認められている。しかし、試料(1100℃×3hr)においては、ビッカース硬さ試験結果から $\Delta\sigma_{y(Hv)}$ の増加が認められていることより、結晶粒の増大による降伏応力の減少と析出硬化が同時に起きていることが考えられる。また試料(800℃×20hr)においては、降伏応力 $\Delta\sigma_{y(Hv)}$ と降伏応力 $\Delta\sigma_g$ がいずれも低下しており、その値はほぼ同じ値を示している。従って、この値は結晶粒の増大による降伏応力の減少分のみを示していると考えられ、表 3.1 に示すように体積数密度も少ないことから、試料(800℃×20hr)においては析出硬化を起こしていないと判断することができる。

3. 4. 5 『その場』観察による降伏応力とビッカース硬さ試験による降伏応力の比較

本実験において得られた V-4Cr-4Ti 合金におけるビッカース硬さ試験から求められた降伏応力 $\sigma_{y(Hv)}$ の結果と、TEM 内引張『その場』観察により求められた降伏応力 $\sigma_{y(in-situ)}$ の結果を図 3.11 に示す。なお、『その場』観察による降伏応力 $\sigma_{y(in-situ)}$ の算出の際には、表 3.4 に示した溶体化処理材のビッカース硬さ試験値から、Yasunaga^[12]らによって報告されている下記、式(3-9)を用いて $\sigma_{y(anneal)}$ を算出し、それに式(3-2)の右項より析出硬化による降伏応力の増加分 $\Delta\sigma_{y(polycrystal)}$ を足すことで算出を行った。またビッカース硬さ試験からの降伏応力 $\sigma_{y(Hv)}$ の算出においては、表 3.4 に示すビッカース硬さ値を式(3-9)に直接代入することで算出した。

$$\sigma_{y(Hv)} = 3 \cdot Hv \quad \dots \text{式(3-9)}$$

ここで $\sigma_{y(Hv)}$ は降伏応力、 Hv はビッカース硬さ値を示す。また式(3-9)により算出を行った、 $\sigma_{y(in-situ)}$ と $\sigma_{y(Hv)}$ の関係を表 3.6 に示す。

表 3.6 『その場』観察、およびビッカース硬さ試験からの降伏応力の比較

熱時効条件	『その場』観察からの降伏 応力： $\sigma_{y(in-situ)}$ (MPa)	ビッカース硬さ試験 からの降伏応力： $\sigma_{y(Hv)}$ (MPa)	降伏応力の差： $\sigma_{y(in-situ)} - \sigma_{y(Hv)}$ (MPa)
溶体化処理材	425	425	0
試料(600℃ ×20hr)	468	474	-6
試料(1100℃ ×3hr)	480	448	32

図 3.11 から明らかな通り、微視的パラメータである $\sigma_{y(in-situ)}$ と巨視的パラメータである $\sigma_{y(Hv)}$ の実験結果の関係付けは、試料(600℃×20hr)と試料(1100℃×3hr)において析出硬化を起こしていると判断することで、ビッカース硬さ試験からの降伏応力と十分に良い一致が得られる結果となった。

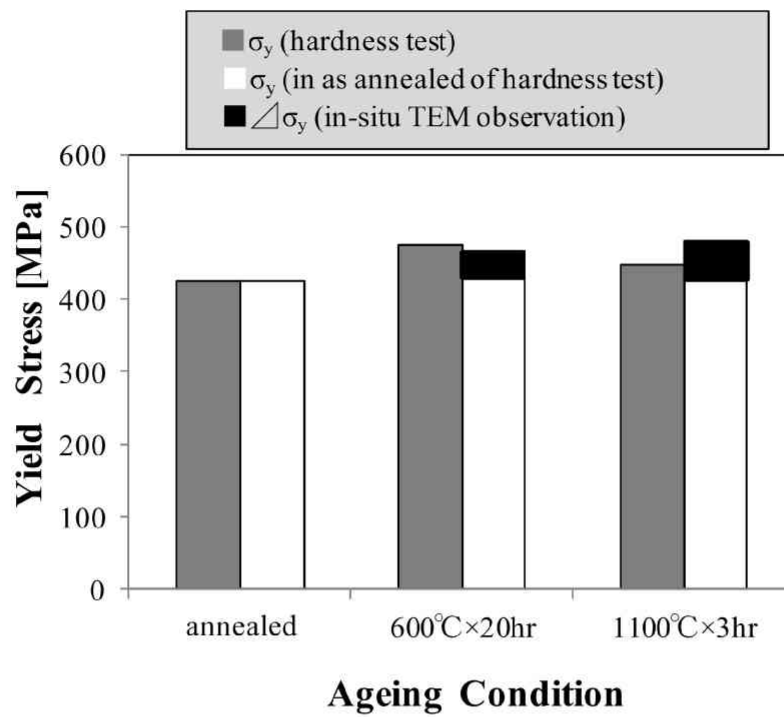


図 3.11 降伏応力 $\sigma_{y(\text{in-situ})}$ と $\sigma_{y(\text{Hv})}$ の比較

3. 5 考察

前述の実験結果においては、TEM 内引張『その場』観察法により得られた析出物による障害物強度および障害物間隔により、巨視的パラメータである降伏応力を高精度に求めることができることについて言及した。そこで本章では析出物による硬化メカニズムについて、以下の事柄から検証を行った。

1. 障害物強度および障害物間隔の分布、その平均値について
2. 障害物強度の転位成分依存性
3. 転位の鏡像力
4. Ti(OCN)析出物による硬化機構
5. 他の実験結果との比較

次節以降に、具体的に説明することにする。

3. 5. 1 障害物強度および障害物間隔の分布と、その平均値について

本節では、本研究において得られた障害物強度、および障害物間隔についての考察を行う。障害物強度は臨界張り出し角より測定しているが、張り出し角以外に変化する理由として考えられるものには、①運動転位が障害物をせん断する位置、②障害物強度のサイズ分布がある。本実験においては、3. 4. 4 節にて説明したが、試料(600°C×20hr)、試料(1100°C×3hr)においては析出物による析出硬化が確認されたが、試料(800°C×20hr)では析出硬化が確認されなかった。従って、本節では試料(600°C×20hr)、試料(1100°C×3hr)について考察を行うことにする。

項目①の運動転位が障害物をせん断する位置については、本研究の試料(600°C×20hr)、試料(1100°C×3hr)のいずれも微細析出物であったため、転位が障害物をせん断する位置(障害物に対するすべり面の位置)を調査するのは不可能であった。しかし、MD などの計算機実験において、障害物とすべり面や運動転位の位置関係は、臨界せん断応力や障害物強度に影響を及ぼすことが指摘されている。例えば、Hafez^[13]らによると、鉄中におけるボイドと刃状転位の相互作用においては、ボイドの中心位置にて運動転位とボイドが相互作用を起こすより中心位置より上下の位置のほうが、運動転位が接触する長さが短く、抵抗力が少ないことが報告されており、また Jumel^[14]らによって報告されている、鉄中のらせん転位と銅析出物の相互作用では、転位が運動するすべり面と析出物の中心位置との距離が離れるほど、障害物強度が小さくなると報告されている。従って、運動転位と析出物の相互作用においても、運動転位のせん断位置が障害物強度に影響を及ぼすと考えられ、また項目②にある障害物強度のサイズ分布においては、障害物強度のサイズ依存性^[2]が報告されていることより、障害物をせん断する高さが同じ位置だとするとサイズが大きいほうが、運動転位が障害物に接触する長さが必然的に長くなり、それに伴い、障害物をせん断するのに必要なせん断応力が高くなることから、障害物強度も大きくなることが考えられる。

また障害物間隔においては、図 2.4 の Foreman や Markin らの計算機シミュレーション

のように、障害物間隔の広い部分から運動転位は連鎖的に運動することが考えられ、図 3.12(a)に示すような弱い障害物の場合や隣接する障害物との距離が大きい場合における相互作用では、運動転位は障害物と反応した後、すぐに離脱すると考えられる。本研究にて、臨界せん断応力を求める際に用いている式(2-11)では、Foreman や Markin らが主張しているように、障害物のランダム分布による影響や障害物間隔が広いところから優先的に転位線が通過する影響も考慮されている。ここで本実験にて測定の対象としているのは、TEM 内引張『その場』観察によって観察された運動転位における障害物間隔であるが、障害物のランダム分布により、体積数密度を測定した場合における障害物間隔と、運動転位と析出物が相互作用を起こしているときの障害物間隔は必ずしも一致せず、式(2-11)にて算出される臨界せん断応力に誤差が含まれることが示唆される。また測定間隔が広く、運動転位がすぐに離脱してしまう場合においても、障害物間隔を正確に測定できていない可能性がある。

そこで、実際の観察像と体積数密度からの障害物間隔にどれくらいの誤差があるかを調べた。具体的には、試料(600°C×20hr)、試料(1100°C×3hr)の暗視野像である図 3.1(b)と図 3.1(d)から取得された画像の縦軸、横軸の長さを測定した後、試料厚さを 100nm と仮定することで体積数密度を算出し、式(2-16)により障害物間隔 L_0 を算出したところ、試料(600°C×20hr)では 106nm、試料(1100°C×3hr)では 117nm であった。この障害物間隔 L_0 については、試料厚さを 100nm と仮定して算出を行っているため正確な値ではないが、TEM 内引張『その場』観察法により得られた表 3.2 の試料(600°C×20hr)と試料(1100°C×3hr)の障害物間隔 L の 72nm と 108nm と比較すると、試料(1100°C×3hr)においては良い一致が認められているが、試料(600°C×20hr)においては約 30nm の誤差が確認されている。これは、試料(600°C×20hr)の臨界張り出し角度 $\phi_c=145^\circ$ を基準として、式(3-2)の右項により、降伏応力の増加分 $\Delta\sigma_y(\text{polycrystal})$ の算出を行うと 27MPa と、表 3.3 にて報告した 43MPa と 16MPa の差が生じる。しかしながら、表 3.6 に示す $\sigma_y(\text{in-situ})$ と比べると、十分に小さな値であり、誤差範囲内であると考えられる。従って、本実験において測定された障害物間隔においては誤差が含まれていることが考えられるが、これを元に算出する降伏応力などについては大きな影響は及ぼさないと考えられる。

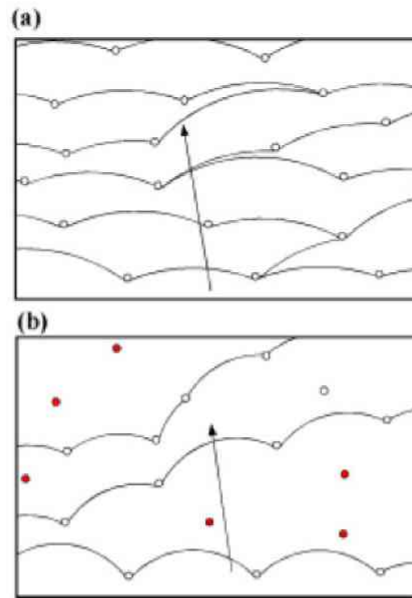


図 3.12 飛行運動している転位の障害物間隔について^[3]
(a) 弱い障害物の場合、(b) 強い障害物の場合

3. 5. 2 障害物強度の転位成分依存性

本研究において得られた障害物強度に関しては、各熱時効条件において、らせん成分の強い運動転位と析出物の相互作用によるものがほとんどであった。障害物と運動転位が反応する際、らせん転位と刃状転位の 2 つの成分が存在するが、これらの区別を考慮する場合は、次の 2 つの問題点が考えられると報告されている^[3]。

1. らせん転位と刃状転位では線張力が異なる。
2. らせん転位では応力場の静水圧成分が存在しないため、刃状転位と比較して転位線と障害物の相互作用も異なる。

1 項については、本研究では弾性ひずみエネルギーの方位依存性を無視した近似式として式(2-3)を用いたが、刃状転位とらせん転位とを区別して考える場合は、線張力の原因となる転位の自己エネルギーを議論する必要がある。この場合、扱う式が複雑になり問題が困難となる。また本実験において、Ti(OCN)析出物との反応が観察されたのは、大部分がらせん成分をもつ運動転位であった。従って、本研究においてはらせん転位と刃状転位における線張力の影響を無視することにして、取り扱うこととした。

また 2 項に関する影響は、最近になり盛んに行われている分子動力学による実験結果との比較を行う場合にも重要な問題となる。らせん転位の場合は応力場の静水圧成分が存在しないため、刃状転位と比較して障害物強度が小さいと考えられる。しかし、障害物の抵抗力は式(2-4)に示したように、線張力 T と障害物強度 α に依存する。また本論文では障害物による抵抗力は、上記 1 項でも説明したように、「線張力が転位成分によらず一定である」という仮定のもとで、張り出し角度のみで定義される障害物強度についての説明を行って

きた。しかし、転位成分ごとの障害物強度を厳密に比較する場合には、線張力の転位成分依存性を考慮することが必要である。転位の線張力においては、2.8節にて述べたが、本実験におけるらせん転位 T_{screw} と刃状転位 T_{edge} の線張力の比は、 $T_{\text{screw}}/T_{\text{edge}}=1.5\sim1.6$ となっている。これについては、Nogiwa^[3]らによっても Fe-Cu 合金において、刃状およびらせん成分の転位における、それぞれの障害物強度の比較が行われており、張り出し角による障害物強度の比較を行った場合では、らせん成分よりも刃状成分に対する障害物強度が大きいという結果が得られている。また運動転位と障害物の相互作用について転位の成分で比較した場合、障害物強度は刃状転位のほうが、らせん転位のものよりも大きく、また $\alpha_{\text{edge}}/\alpha_{\text{screw}}$ の割合は $T_{\text{edge}}/T_{\text{screw}}$ と殆ど一致していることから、運動転位と障害物の相互作用について転位の成分で比較した場合は、線張力が異なることに起因して転位の張り出し形状は異なるが、運動転位に対する障害物の抵抗力は転位成分によらずほぼ等しいとの報告がなされている。従って、本実験における運動転位と析出物の相互作用においては、らせん成分の強い混合転位と Ti(OCN)析出物との相互作用のみが観察されたが、転位成分によって異なる線張力や障害物強度 α の差異は無視して取り扱うことにした。

本実験における『その場』観察の結果では、観察された転位線はらせん成分の強い混合転位が主であったので、転位線がバーガースベクトルの方向に沿っている様子が観察された。一般的に刃状転位のほうが、らせん転位に比べてパイエルス応力が低いため、実際に TEM 内引張『その場』観察法にて観察されている運動転位はらせん転位である可能性が高い。このような転位運動の方位依存性に影響を与える因子としては、

- ① 弾性ひずみエネルギーの異方性に起因する転位形状の方位依存性
- ② パイエルス応力の転位成分依存性
- ③ 障害物強度の転位成分依存性

などが挙げられる^[3]。このうち、①の転位の弾性ひずみエネルギーの異方性に起因する方位依存性においては、Dewit モデルに従えば、前述の Wulff 作図法のようにポアソン比のみに依存し、転位形状としてはらせん転位方向(バーガースベクトル)に伸びた楕円形状となる。また②のパイエルス応力に起因する転位形状は、らせん転位の運動に対する抵抗力が刃状転位よりも高いことに起因する。例えば、高純度鉄の降伏応力の温度依存性^[15]を例に挙げて説明すると、BCC 金属におけるらせん転位のパイエルス応力は、室温付近などの低温では転位の熱エネルギーの寄与が低いため、転位の運動に対する抵抗力は高くなるが、高温になるにつれ転位は熱エネルギーの寄与を受け、ある温度 T_0 でパイエルス応力による抵抗力は 0 となる。 T_0 の値はひずみ速度にも依存するとされているが、通常の引張試験のひずみ速度($10^{-4}\sim10^{-5}\text{s}^{-1}$ 程度)における鉄の場合では、図 3.13 に示したように、300~350K(27~77℃)程度と報告されている。本実験での温度条件は室温付近であるため、約 290~300K(17~27℃)であると考えられる。従って、本実験条件下でもパイエルス応力がらせん転位の運動の抵抗となっている可能性はあると考えられる。しかし図 3.13 の室温付近を見ればわかるように、その抵抗力はあまり大きなものではない。また本実験における転位運

動は飛行運動であり、析出物のピン止めに律速される。従って、これらの理由から、②のパイエルス応力の転位成分依存性の寄与は大きくないと考えられる。また、③においては上述にて説明したように、線張力の転位成分依存性のため、転位の張り出し形状は転位成分ごとに異なるものの、障害物の抵抗力は転位成分によらずほぼ等しい。

また本実験においては、運動転位が自由飛行運動であったため、運動転位の速度を測定することは難しく、粘性抵抗としての運動転位に作用するパイエルス応力の寄与を評価することができなかった。これは逆に言い換えると、固溶原子や他の不純物などの影響は小さいと考えることができ、本実験条件である室温付近において粘性抵抗の抵抗力を考慮しなくても、微細組織観察から巨視的性質を精度よく見積もることが可能であったことより、自由飛行運動の場合にはパイエルス応力の寄与が小さいことが示唆される。以上の議論から本研究においては運動転位の転位成分依存性については、転位成分の違いに関わらず同じとして取り扱うことにした。

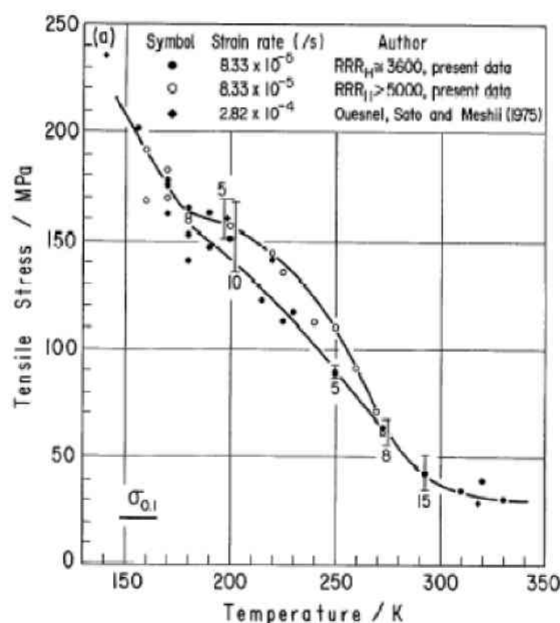


図 3.13 高純度鉄の降伏応力の温度依存性^[15]

3. 5. 3 転位の鏡像力

通常バルク材のような引張試験の変形とは異なり、TEM 内引張『その場』観察の場合には薄膜試料を使用しているため、薄膜効果の影響についても考慮に入れなければならない。注意すべき薄膜効果としては鏡像力があり、その存在は転位形状や交差すべりの発生などに影響を及ぼすと考えられている。転位の鏡像力は転位が持つ弾性ひずみエネルギーに起因しており、転位の長さが短いほうが弾性ひずみエネルギーが小さくなるため、結晶

表面近くでは転位形状は結晶表面に垂直になろうとする。この力を鏡像力といい、TEM などの薄膜実験において、注意すべき因子であると報告されている^[3,16]。

最近の研究においては、Wang や Ghoniem らによって、純銅中における運動転位の交差すべりに及ぼす鏡像力の影響について、TEM 内引張『その場』観察法と DD 計算機シミュレーションの両方による評価が行われている^[17]。具体的には、応力下にて転位が運動する前後についてのステレオ観察を行い、3 次元的な転位形状を取得した後、転位素片を配置した 3 次元セルを構築し、鏡像力を考慮した DD 計算を行い、TEM 内引張『その場』観察により得られた運動転位との挙動比較を行っている。Wang や Ghoniem らの計算では、運動転位に作用する力として引張応力に起因するせん断応力と鏡像力が考慮されており、運動転位が試料表面に近づくと鏡像力の影響が大きくなり、運動転位が交差すべりを起こしている様子が TEM 内引張『その場』観察と計算機シミュレーションの両方で示されている。また彼らの結論によると、試料表面近傍においては、引張応力とは別の方向に鏡像力が作用するため、鏡像力の影響が大きい場合には交差すべりが誘発され、薄膜厚さが約 150nm の実験条件下では鏡像力が運動転位の交差すべりに及ぼす影響は無視できないと結論づけられている。

ここで Katou ら^[18]によって、鏡像力を算出する際の簡単な計算式が提案されているので、本研究における鏡像力の影響を調べるため鏡像力の計算を行った。らせん転位が受ける鏡像力 f は、次式にて与えられる。

$$f = -\frac{\mu b^2}{4\pi l} \quad \dots \text{式(3-10)}$$

ここで f は単位長さ当たりの鏡像力(N/mm)、 b はバーガースベクトル(MPa)、 μ は剛性率(MPa)、 l は試料表面からのらせん転位までの距離である。本実験の TEM 内引張『その場』観察における観察領域の厚さは、およそ 100~200nm 程度であるため、試料の中心位置に転位線があると考え、長さ l については試料表面から 50~100nm となる。そこで 50~100nm の範囲内にて運動転位が 10nm 刻みで近づいていくと仮定したときの鏡像力を算出した。上記、式(3-10)による鏡像力は表 3.7 のようになる。

表 3.7 鏡像力と試料表面からの運動転位の関係

試料表面からの距離 : l (nm)	鏡像力 : f (MPa)
50	-21.6
60	-18
70	-15.4
80	-13.5
90	-12
100	-10.8

表 3.7 にて、鏡像力がマイナス表記で表されているが、これは試料表面に転位線が吸い寄せられる吸引力を表している。上記、表 3.7 より本実験における鏡像力は約 10~20MPa 程度であり、本実験で取り扱う臨界せん断応力は求められた降伏応力の関係から、80~100MPa であるため、この鏡像力の影響は無視できないと考えられる。また試料表面から転位までの距離が 50nm 以下であるとするならば、重大な影響を及ぼす。しかし本実験にて観察された運動転位では、転位の端点近傍で Wang^[17]らによって報告されているような、転位が試料表面に突き抜けて表面と垂直になるような大きく曲がった転位像は観察されなかった。これは鏡像力があまり働いていないことを表しており、表 3.7 で示した鏡像力の計算結果の関係からすると、試料表面と運動転位の位置関係が十分に離れていることを表している。また鏡像力の影響が小さくなる原因については、酸化膜層の影響が考えられると報告されている。具体的には図 3.14 に示すように、剛性率 μ と μ' の剛性率を持つ異相の界面近傍におけるらせん転位が受ける鏡像力を考慮した場合、 $\mu > \mu'$ の場合は引力(鏡像力)を受け、 $\mu < \mu'$ のときは反発力を受ける。一般に異相が酸化物の場合の剛性率は大きく、 $\mu < \mu'$ となるため反発力を受ける。この鏡像力の影響と酸化物に関する議論は、Nogiwa ら^[3]による Fe-Cu 合金における TEM 内引張『その場』観察でも議論の対象となっており、本実験においても試料表面(界面)と転位までの距離 l に比べて酸化膜の厚さは薄いと思われるので反発力が作用しているとは考えにくい。剛性率の関係から、酸化膜の存在が鏡像力を弱めており、試料表面に突き抜けるような、表面と垂直になる大きく曲がった転位像が観察されなかったと考えられる。

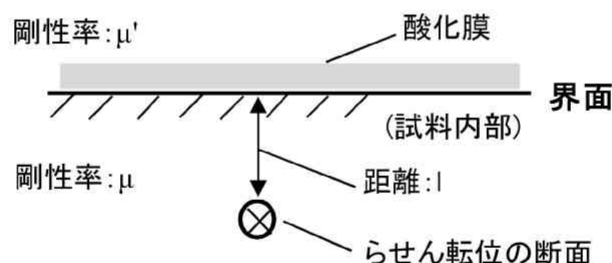


図 3.14 自由表面付近(界面)のらせん転位

3. 5. 4 他の実験結果との比較

V-4Cr-4Ti 合金において、微細組織観察や引張試験などによる降伏応力の調査などは精力的に行われている。そこで本節では、本実験に採用した熱時効条件にて得られた結果と、先行研究などにて報告されている実験結果とを比較して、双方の位置づけを確認することとした。

本実験では、1. 3. 4 節(2)項にて述べた 1100℃×1hr の熱処理後、600℃×20hr の熱時効処理を施す SAA の条件を基準として、試料(600℃×20hr)のような試料作製を行っている。従って、ここでは SAA の条件にて報告されている微細組織観察や機械的特性試験に

ついて比較・検討を行うことにする。先行研究では Chen^[19]らによって、SAA の熱時効処理を施した V-4Cr-4Ti 合金のビッカース硬さ試験結果が報告されている。それによると、ビッカース硬さ ΔHV は 38MPa であり、Zinkle らによって提案されているビッカース硬さ値から降伏応力への変換式である式(3-7)を用いて計算すると、 $\Delta\sigma_{y(HV)}$ は 114MPa となる^[10,20,21]。また Zheng^[1]らによって、SAA の熱時効処理を施した V-4Cr-4Ti 合金における微細組織観察結果が示されていたので、その観察結果より析出物サイズの測定、また試料厚さを 100nm と仮定することで体積数密度の測定を行った。析出物サイズと体積数密度はそれぞれ約 5nm および $1.9 \times 10^{22} \text{m}^{-3}$ であった。本実験では SAA の条件と類似した条件の試料 (600°C×20hr) の試料作製を行っているが、これらの先行研究からの値は表 3.1 から、本実験における試料(600°C×20hr)より試料(1100°C×3hr)の析出物サイズ、および、体積数密度の値に近い値であったことから、試料(1100°C×3hr)との比較・検討を行うことにした。

先行研究から求められた析出物サイズと体積数密度の値より、式(2-16)を用いて、障害物間隔 L_0 の算出を行ったところ、障害物間隔は 103nm と求められた。また今までの先行研究報告では、1. 3. 5 節にて述べた、式(1-4)にテイラー因子を加えた下記、式(3-11)^[22,23] から析出物サイズや体積数密度、引張試験の降伏応力の値などを元に、障害物強度が算出されている場合が殆どである。

$$\Delta\sigma_y = M\alpha\mu b(Nd)^{\frac{1}{2}} \quad \cdots \text{式(3-11)}$$

ここで M はテイラー因子、 μ は剛性率、 b はバーガースベクトル、 N は障害物の体積数密度、 d は障害物の直径を示している。しかしながら、この式(3-11)に式(2-16)や式(3-1)を代入すると、式(2-7)にテイラー因子を加えた式となり、障害物のランダム配列を考慮した式ではないことがわかる。

そこで式(3-2)の右項は、式(2-11)にテイラー因子 M を掛けたものであるが、障害物のランダム配列を考慮するため、式(3-2)の右項を用い、障害物間隔 L_0 を式(2-11)のパラメータである転位線に沿った長さ : L_f に置き換えて、障害物強度 α の算出を行うことにした。テイラー因子には $M=3.06$ 、剛性率、バーガースベクトルには純バナジウムの値である、 $\mu=50\text{GPa}$ 、 $b=0.271\text{nm}$ を用いて計算を行ったところ、障害物強度 α は 0.45 と見積もられた。この値は TEM 内引張『その場』観察法から求められた、試料(1100°C×3hr)における同じ 5nm サイズの Ti(OCN)析出物の障害物強度 $\alpha=0.41$ と良い一致を示した。従って、先行研究から求められた障害物強度の値は、本実験における TEM 内引張『その場』観察法を用いて得られた、運動転位と Ti(OCN)析出物との相互作用による障害物強度の値と良い一致を示していることより、先行研究にて報告されている報告内容は妥当であると判断することができる。

3. 5. 5 Ti(OCN)析出物による硬化機構

析出物の発生により材料の硬化が認められるのは、析出物が発生することで転位の運動が障害物である析出物に阻害されることによって起こるからであり、その数が多いほど、転位が障害物に絡まる量も増加するため硬化量も増加する傾向にある。運動転位が析出物に阻害される際には大きく分けて、カッティング機構とバイパス機構の2つの反応形態が存在する。今回対象としている V-4Cr-4Ti 合金中の析出物にて、これらを論じている論文はないが、圧力容器鋼などの Fe-Cu 合金においてはカッティング機構からオロワン機構へ変化する際の析出物サイズの閾値について論じられている^[3]。カッティング機構とは、図 1.24 にも示したように、運動転位が同一すべり面上にて析出物と相互作用を起こし析出物を通過する際、転位の運動が阻害され、運動転位通過後は析出物に原子のズレが起こる相互作用である。また一般的にカッティング機構からオロワン機構への変化は、障害物強度 α を通じて説明することができ、式(3-1)で表すことができる。しかしオロワン機構の場合では、障害物強度は「0.8」とであると定義されている^[4,5]。一般的に析出物には、整合析出物と非整合析出物の2種類が存在する。転位論においては、オロワン機構は非整合析出物の場合にのみ起こるとされている^[24]。本実験における試料(600°C×20hr)では障害物強度は 0.30、試料(1100°C×3hr)では 0.41 であり、オロワン機構より十分に小さな値を示した。しかし、Ti(OCN)析出物については FCC 構造で主に{100}面上に発生すると報告されている^[25]。従って、母材と析出物の結晶構造の違いにより、試料(600°C×20hr)、試料(1100°C×3hr)における析出物は非整合析出物であると考えられる。しかしながら、本実験では運動転位との相互作用時に、オロワン機構に伴うダイポール、および、オロワンループの形成が認められなかった。また他の先行研究^[23,26,27]などでも、Ti(OCN)析出物の障害物強度は 0.2~0.5 の範囲内にあると報告されており、上記、Zheng^[1]らの微細組織観察結果から算出した障害物強度(=0.45)と良い一致を示している。このような障害物強度が「0.8」より小さい原因として考えられることには、Ti(OCN)析出物は Watanabe^[28,29]らによって、円板状析出物と報告されていることより、母材(BCC)のすべり系、および析出物の晶癖面(FCC)との関係から、Ti(OCN)析出物は非整合析出物ではあるが、板状である厚みが薄い部分においては析出物の原子が数原子しか存在しないことより、析出物の抵抗力が弱いことが考えられ、その結果、析出物の板状の部分と運動転位が相互作用を起こす場合には、カッティング機構と類似した相互作用が起こると考えられ、障害物強度が「0.8」より小さい値になったものと考えられる。この詳細については、第5章にて具体的に述べることにする。

3. 6 結論

本実験では、ブランクセット候補材料であるバナジウム合金(V-4Cr-4Ti 合金)において、照射硬化因子の一つであると考えられている Ti(OCN)析出物を発生させるため、V-4Cr-4Ti 合金に熱時効を施した試料を作製した。作製した試料により、TEM 内引張『その場』観察法を用いて、Ti(OCN)析出物と運動転位との相互作用機構の定量的解析を試みた。また併せて、TEM 内引張『その場』観察法により得られたパラメータと、ビッカース硬さ試験から得られた巨視的機械的特性との比較を行った。本研究により得られた知見を以下に示す。

TEM 内引張『その場』観察法により得られた運動転位の挙動から、以下の知見を得た。

- ・運動転位と障害物である Ti(OCN)析出物との相互作用においては、運動転位が同一すべり面上(1 次元的)にて、自由飛行運動をしているのが確認された。
- ・観察された運動転位と Ti(OCN)析出物との相互作用においては、らせん転位における相互作用のみが観察された。これは本実験条件である室温付近においては、変形がらせん転位の運動に律速されていると考察できる。
- ・Ti(OCN)析出物が 4nm、5nm サイズのものにおいては、障害物強度が従来報告されているオロワン機構のものと比較すると、十分に小さかった。Ti(OCN)析出物は非整合析出物であるため、障害物強度は「0.8」であると考えられている。しかし Ti(OCN)析出物は、円板状析出物であることより、板状である厚みが薄い部分においては析出物の原子が数原子しか存在しないことから、析出物の抵抗力が弱いことが考えられ、その結果、カッティング機構と類似した相互作用が起こるものと考えられる。

TEM 内引張『その場』観察法により得られた転位の運動挙動より、線張力モデルを用いた析出硬化の解析を行い、微細組織観察結果から取得された障害物強度と障害物間隔を用いて巨視的機械的性質と比較を行い、以下の知見を得た。

- ・TEM 内引張『その場』観察法により得られた、障害物強度および障害物間隔の平均値を用いて、Foreman や Markin らによって提案されている硬化式を元に、析出硬化を起こしている場合における降伏応力の増加分と、ビッカース硬さ試験から得られた硬さ値を元に算出した降伏応力の増加分との比較を行ったところ、良い一致を示した。
- ・TEM 内引張『その場』観察法により得られた障害物強度と、先行研究などにより報告されている降伏応力、体積数密度、析出物サイズを元に障害物強度の算出を行い、比較したところ、良い一致を示した。先行研究からの障害物強度の値は、TEM 内引張『その場』観察法を用いて得られた障害物強度の値と良い一致を示していることより、妥当であると判断することができる。

第3章 引用文献

- [1]. P.F. Zheng, T. Nagasaka, T. Muroga, J.M. Chen, Y.F. Li, *Fusion Engineering Design*, 86 (2011) 2561-2564..
- [2]. Kimihiro Nogiwa, Nobuyasu Nita, Hideki Matsui, *J. Nucl. Mater.*, 367-370 (2007) 392-398.
- [3]. 野際公宏, 東北大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻, 博士論文 (2006).
- [4]. A.J.E. Foreman and M.J. Makin, *Philos. Mag.*, 14 (1966) 911.
- [5]. A.J.E. Foreman and M.J. Makin, *Can. J. Phys.*, 215 (1967) 511.
- [6]. 高橋昭如, 曾根田直樹, 野木明義, 菊池正則, 軽水炉材料の照射損傷機構に関する研究会講演集 (2005), 電力中央研究所.
- [7]. K. Nogiwa, T. Yamamoto, K. Fukumoto, H. Matsui, Y. Nagai, K. Yubuta, M. Hasegawa, *J. Nucl. Mater.*, 307-311 (2002) 946-950.
- [8]. N. Nita, K. Fukumoto, A. Kimura, H. Matsui, *J. Nucl. Mater.*, 271&272 (1999) 365-369.
- [9]. H. Watanabe, T. Arinaga, K. Ochiai, T. Muroga, N. Yoshida, *J. Nucl. Mater.*, 283-287 (2000) 286-290.
- [10]. S.J. Zinkle, D.H. Plantz, A.E. Bair, R.A. Dodd, G.L. Kulcinski, *J. Nucl. Mater.*, 133 & 134 (1985) 685.
- [11]. T.C. Lindley, R.E. Smallman, *Acta Metall.*, 11 (1963) 361-371.
- [12]. K. Yasunaga, H. Watanabe, N. Yoshida, T. Muroga, N. Noda, *J. Nucl. Mater.*, 283-287 (2000) 179-182.
- [13]. S.M. Hafez Haghighat, M.C. Fivel, J. Fikar, R. Schaeublin, *J. Nucl. Mater.*, 386-388 (2009) 102-105.
- [14]. S. Jumel, J.-C Van Duysen, J. Ruste, C. Domain, *J. Nucl. Mater.*, 346 (2005) 79.
- [15]. H. Matsui, S. Moriya, S. Takaki and H. Kimura, *Trans. JIM*, 19 (1979) 163.
- [16]. H. Matsui, H. Saka, K. Noda, H. Kimura and T. Imura, *Scr. Metall.*, 8 (1974) 467.
- [17]. Z. Wang, R.J. McCabe, N.M. Ghoniem, R. LeSar, A. Misra, T.E. Mitchell, *Acta Meter.*, 52 (2004) 1535.
- [18]. 加藤雅治, “入門 転位論”, (1999), 裳華房.
- [19]. J.M. Chen, T. Nagasaka, T. Muroga, S.Y. Qiu, C. Li, N. Nita, *J. Nucl. Mater.*, 374 (2008) 298-303.
- [20]. Y.B. Chun, S.H. Ahn, D.H. Shin, S.K. Hwang, *Materials Science and Engineering A*, 508 (2009) 253-258.
- [21]. E.O. Hall, *Proc. Phys. Soc. Lond. B.*, 64 (1951) 747-753.
- [22]. P.M. Rice, S.J. Zinkle, *J. Nucl. Mater.*, 258-263 (1998) 1414-1419.
- [23]. K. Fukumoto, H. Matsui, Y. Candra, K. Takahashi, H. Sasanuma, S. Nagata, K.

- Takahiro, J. Nucl. Mater., 283-287 (2000) 535-539.
- [24]. 木村宏, “材料強度の考え方”, (1998), アグネ技術センター.
- [25]. R.J. Kurtz, K. Abe, V.M. Chernov, D.T. Hoelzer, H. Matsui, T. Muroga, G.R. Odette, J. Nucl. Mater., 329-333 (2004) 47-55.
- [26]. Toshinori Chuto, Manabu Satou, Katsunori Abe, J. Nucl. Mater., 258-263 (1998) 1502-1506.
- [27]. K. Sakai, M. Satou, M. Fujiwara, K. Takanashi, A. Hasegawa, K. Abe, J. Nucl. Mater., 329-333 (2004) 457-461.
- [28]. H. Watanabe, M. Suda, T. Muroga, N. Yoshida, J. Nucl. Mater., 307-311 (2002) 408-411.
- [29]. M.L. Grossbeck, J.F. King, D.J. Alexander, P.M. Rice, G.M. Goodwin, J. Nucl. Mater., 258-263 (1998) 1369-1374.

第4章 純バナジウムによる運動転位とキャビティとの相互作用に関する研究

4. 1 はじめに

軽水炉の圧力容器鋼、核融合炉のブランケット候補材などにおいて、中性子照射によるキャビティ(ボイド、ヘリウムバブル)の発生に伴う、照射硬化と DBTT の上昇が問題となっている。この硬化機構を解明するために様々な評価が行われているが、硬化メカニズムに関する知見については報告されていないのが現状である。そこで本研究では、ブランケット候補材に BCC 金属が用いられているということに着目し、BCC 金属中における運動転位とキャビティによる硬化メカニズムに関する知見を得るために、TEM 内引張『その場』観察法を用いた研究を行うこととした。

4. 2 本章の研究目的

本章では、キャビティ(ボイド、ヘリウムバブル)における硬化機構を定量的に理解することを目的として、BCC 金属である純バナジウムを用いた実験により、具体的に以下の知見を得ることを目的とした。

- ・運動転位を律速する転位成分について調べる。
- ・キャビティのサイズ、数密度を変化させた試料を作製し、それぞれの場合の障害物強度の定量的評価を行う。
- ・TEM 内引張『その場』観察法により得られた結果から、キャビティの硬化機構についての検討を行う。
- ・分子動力学法を用いた計算機シミュレーション実験により得られている知見と本実験により得られる実験データとの比較・検討を行う。

4. 3 実験結果

4. 3. 1 TEM 観察によるキャビティのサイズ、数密度について

1. 3. 4 節(3)項にて述べたが、Van veen らにより報告されている熱的ヘリウム脱離分析法(THDS)を用いた先行研究^[1]によれば、バナジウムにヘリウムイオンを照射した場合では、キャビティが形成されることが報告されている。またイオン照射によって発生したキャビティは、TEM のフォーカスを調整することでコントラストが白黒変化することにより判別できると報告されている^[2]。図 4.1(a)には溶体化処理材、図 4.1(b)には照射材(0.2dpa)、図 4.1(c)には照射後熱処理材(0.2dpa+1100℃)、図 4.1(d)には照射後熱処理材(0.2dpa+1100℃)を明視野像の状態からフォーカス調整を行い、キャビティのコントラスト調整を行った TEM 観察像を示す。

図 4.1(a)に示すように溶体化処理材では、キャビティは観察されず、また、図 4.1(b)、(c)、(d)のように、ヘリウムイオン照射を行った照射材(0.2dpa)、照射後熱処理材(0.2dpa+1100℃)、照射後熱処理材(0.4dpa+1100℃)の明視野像では、キャビティと考えられる白い欠陥が観察された。表 4.1 には、照射材(0.2dpa)、照射後熱処理材(0.2dpa+1100℃)、

照射後熱処理材(0.4dpa+1100℃)において観察されたキャビティのサイズおよび数密度を示す。

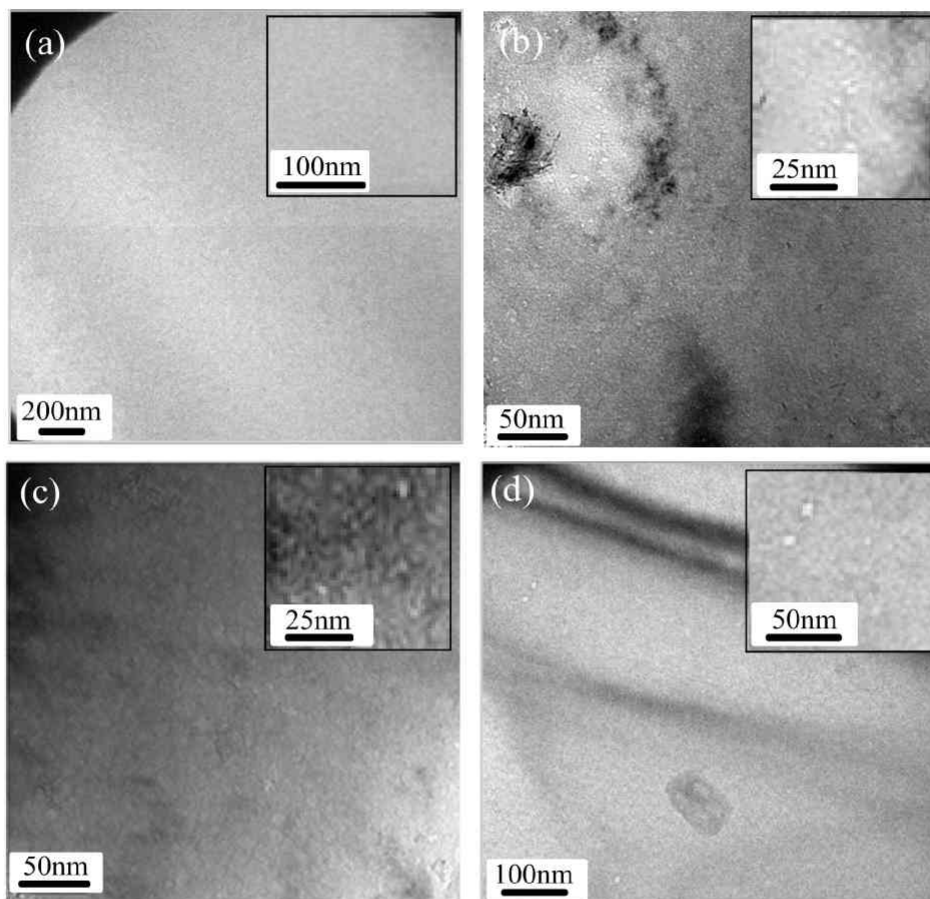


図 4.1 明視野像 (a) 溶体化処理材、(b) 照射材(0.2dpa)、(c) 照射後熱処理材(0.2dpa+1100℃)、(d) 照射後熱処理材(0.4dpa+1100℃)

表 4.1 キャビティのサイズと数密度

略称	照射条件	サイズ：d(nm)	数密度：N(m ⁻³)
溶体化処理材	----	----	----
照射材(0.2dpa)	0.2(dpa)照射	4	1.0×10^{22}
照射後熱処理材 (0.2dpa+1100℃)	0.2(dpa)照射後、1100℃×2hr の追加熱処理	6	8.9×10^{21}
照射後熱処理材 (0.4dpa+1100℃)	0.4(dpa)照射後、1100℃×2hr の追加熱処理	14	1.2×10^{20}

4. 3. 2 TEM 内引張『その場』観察

(1) 各実験条件毎の運動転位の挙動

図 4.2 には溶体化処理材における TEM 内引張『その場』観察の結果を示す。また図 4.3 には照射材(0.2dpa)における観察結果を、図 4.4 には照射後熱処理材(0.2dpa+1100℃)、図 4.5 には照射後熱処理材(0.4dpa+1100℃)の観察結果を示す。

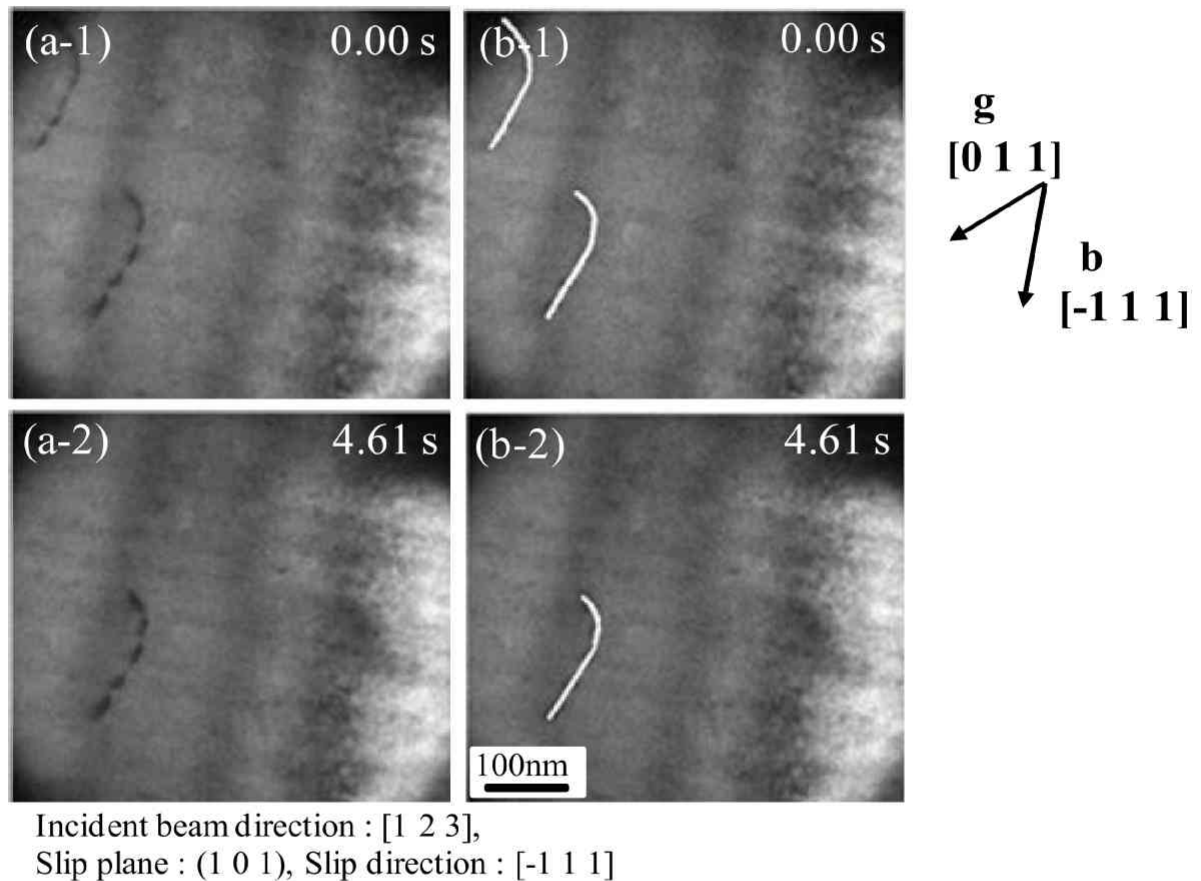
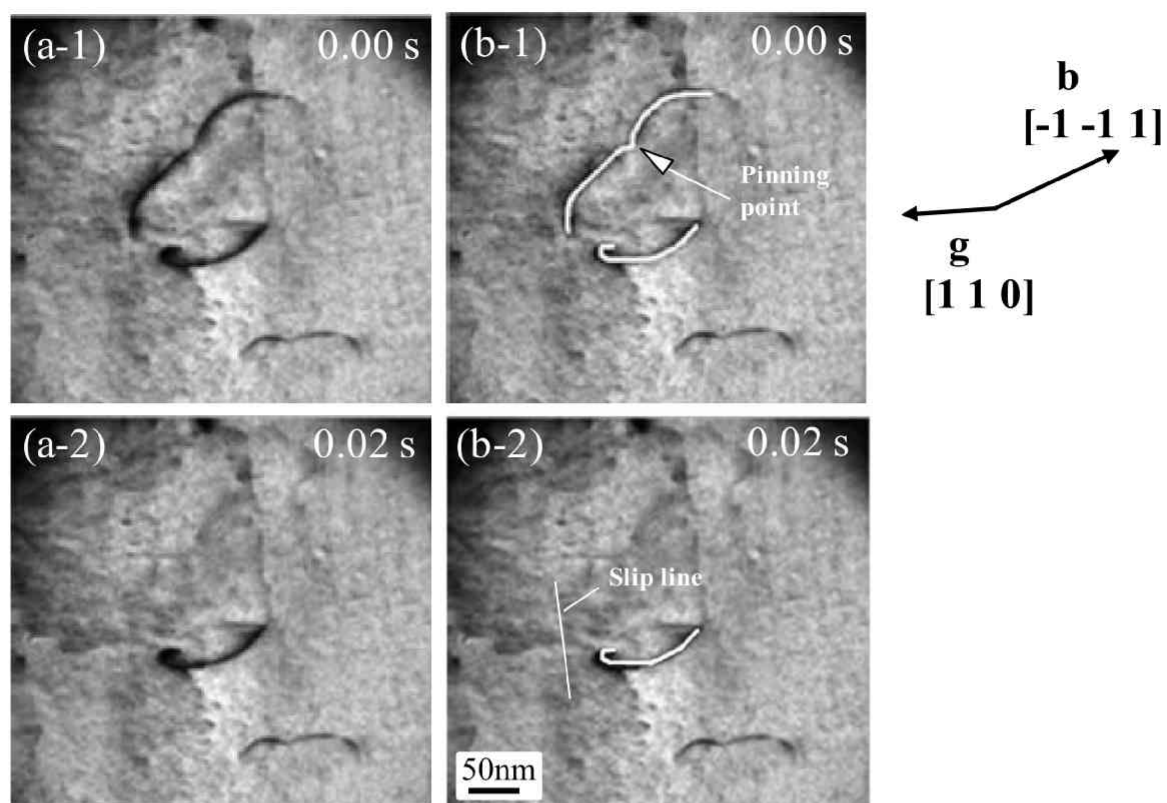


図 4.2 TEM 内引張『その場』観察による溶体化処理材の運動転位の様子
図中の(a-1)～(a-2)は TEM 観察像による連続写真。(b-1)～(b-2)は、(a-1)～(a-2)の写真の転位線部分のみをトレースしたもの。(入射方向、すべり面、すべり方向は図中に記載。)
※試料条件：1100℃×8hr の溶体化処理。
※図中の b はバーガースベクトル、g は逆格子ベクトル。



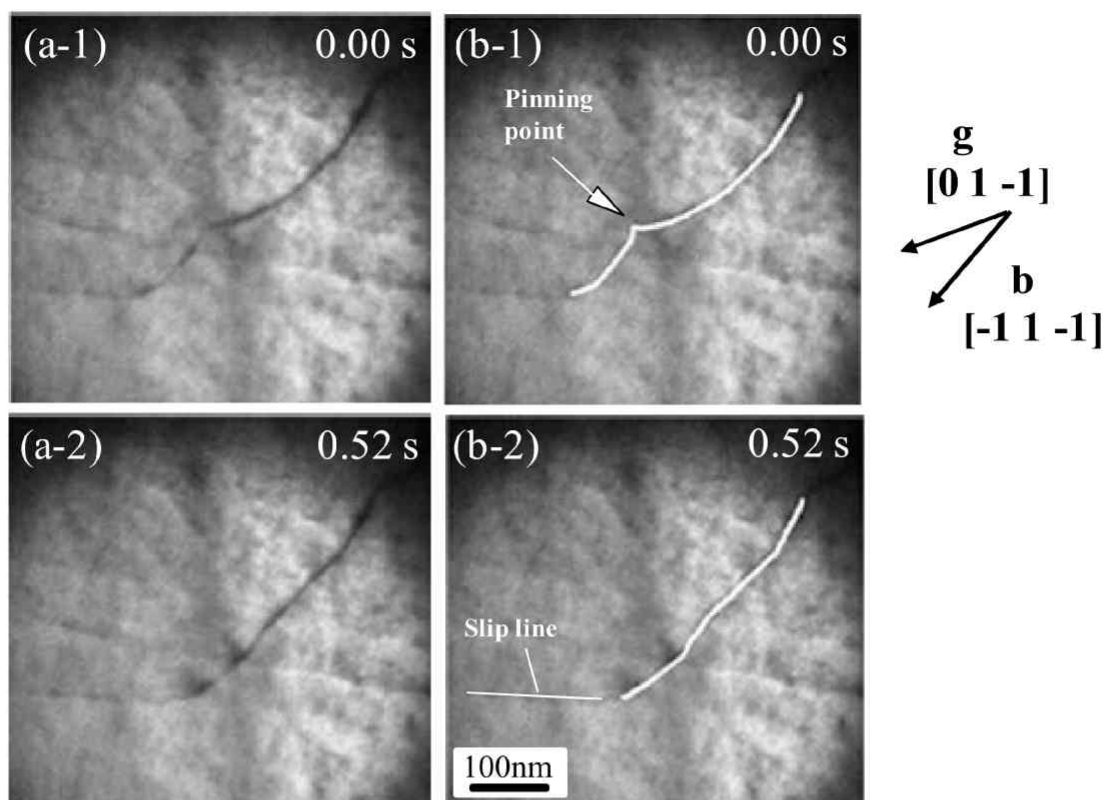
Incident beam direction : $[-1\ 1\ 1]$,
 Slip plane : $(-2\ 1\ -1)$, Slip direction : $[-1\ -1\ 1]$

図 4.3 TEM 内引張『その場』観察による照射材(0.2dpa)の運動転位の様子

図中の(a-1)～(a-2)は TEM 観察像による連続写真。(b-1)～(b-2)は、(a-1)～(a-2)の写真の転位線部分のみをトレースしたもの。(入射方向、すべり面、すべり方向は図中に記載。)

※試料条件: 1100°C×8hr の溶体化処理+照射温度 600°C、加速電圧 190keV、照射量 0.2dpa にてイオン照射。

※図中の **b** はバーガースベクトル、**g** は逆格子ベクトル。



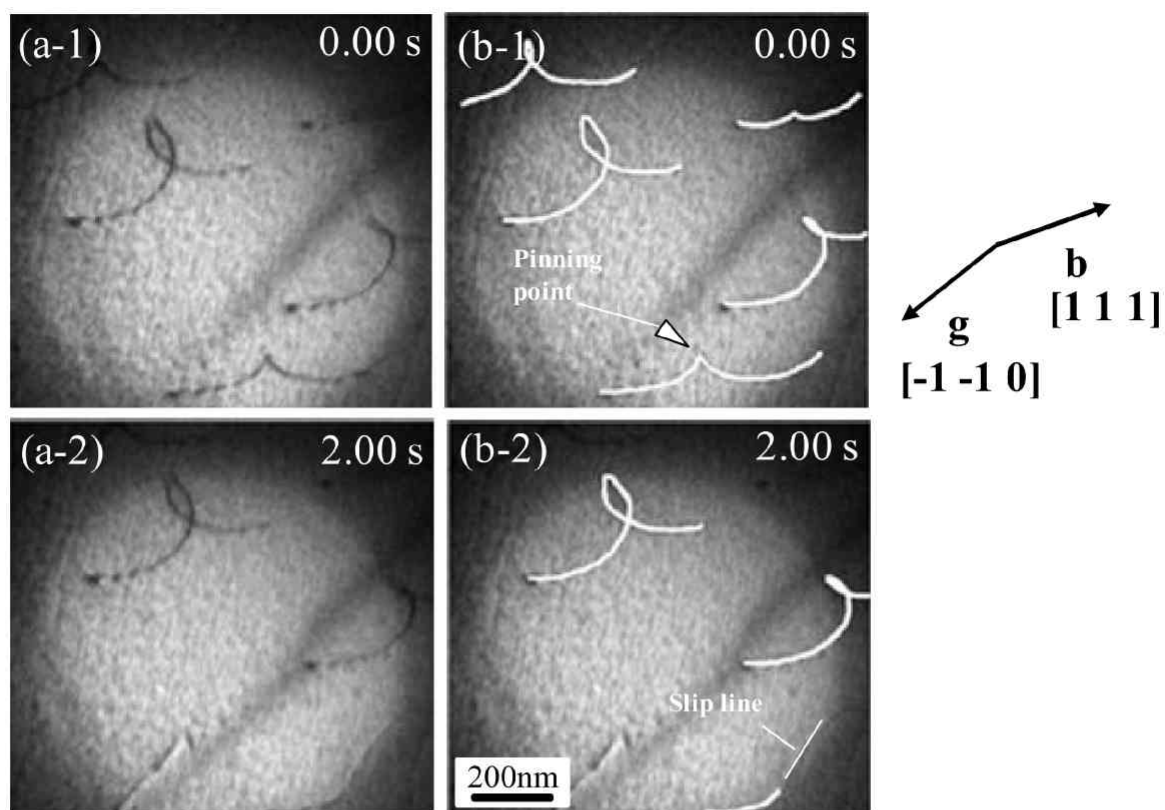
Incident beam direction : $[-1\ 1\ 1]$,
 Slip plane : $(-1\ 1\ 2)$, Slip direction : $[-1\ 1\ -1]$

図 4.4 TEM 内引張『その場』観察による照射後熱処理材(0.2dpa+1100°C)の運動転位の様子

図中の(a-1)～(a-2)は TEM 観察像による連続写真。(b-1)～(b-2)は、(a-1)～(a-2)の写真の転位線部分のみをトレースしたもの。(入射方向、すべり面、すべり方向は図中に記載。)

※試料条件: 1100°C×8hr の溶体化処理+照射温度 600°C、加速電圧 190keV、照射量 0.2dpa にてイオン照射+1100°C×2hr の追加熱処理。

※図中の **b** はバーガースベクトル、**g** は逆格子ベクトル。



Incident beam direction : $[-1 \ 1 \ 2]$,
 Slip plane : $(-1 \ -1 \ 2)$, Slip direction : $[1 \ 1 \ 1]$

図 4.5 TEM 内引張『その場』観察による照射後熱処理材(0.4dpa+1100°C)の運動転位の様子

図中の(a-1)～(a-2)は TEM 観察像による連続写真。(b-1)～(b-2)は、(a-1)～(a-2)の写真の転位線部分のみをトレースしたもの。(入射方向、すべり面、すべり方向は図中に記載。)

※試料条件: 1100°C×8hr の溶体化処理+照射温度 600°C、加速電圧 190keV、照射量 0.4dpa にてイオン照射+1100°C×2hr の追加熱処理。

※図中の **b** はバーガースベクトル、**g** は逆格子ベクトル。

第3章における V-4Cr-4Ti 合金を用いた研究同様、イオン照射を行っていない溶体化処理材における観察結果では、運動転位は二重交差すべりなどで発生したジョグやデブリの形成によるピン止め以外は、ほとんどピン止めされることなく、転位の運動が観察された。また『その場』観察において、ジョグやデブリによるピン止め点の数は、V-4Cr-4Ti 合金同様、少なかったことより、運動転位に対して大きな影響を及ぼす程ではない。また全体の運動転位の動きも比較的遅く、ピン止め点に動きが律速されている訳ではないので、粘性運動に近いものであった。

一方で、照射後熱処理材(0.4dpa+1100℃)のようなヘリウムイオン照射材においては、図 4.6(a-1)~(a-2)に示すように、複数の運動転位が TEM 観察像の同じ箇所にてピン止めされているところが観察された。従って、障害物が存在する場合にのみ、運動転位のピン止めが起きていると判断することができる。照射材(0.2dpa)、照射後熱処理材(0.2dpa+1100℃)、照射後熱処理材(0.4dpa+1100℃)においては、図 4.3~図 4.5 に示すように、運動転位は試料中のさまざまなポイントにてピン止めが観察されていることから、障害物の働きをしているキャビティにピン止めされていると判断することができる。またピン止めされた転位は V-4Cr-4Ti 合金同様、ピン止め後、張り出し角が徐々に鋭角になり、臨界張り出し角に達すると転位が障害物を通過し、再び移動しはじめることが確認された。イオン照射材においては溶体化処理材とは異なり、転位のピン止め点の数がはるかに多く、転位の運動もピン止め点からの離脱に律速されており、転位の自由飛行運動が確認された。従って、この粘性運動と自由飛行運動の差を考えると、照射材(0.2dpa)、照射後熱処理材(0.2dpa+1100℃)、照射後熱処理材(0.4dpa+1100℃)において観察される運動転位の障害物が、通常の TEM 観察では観察が困難なサイズのキャビティであると考えられる。また観察されたピン止め点の数は体積数密度が多い照射材(0.2dpa)のときが 58 と最も多く、次いで照射後熱処理材(0.2dpa+1100℃)の 42、照射後熱処理材(0.4dpa+1100℃)の 36 であった。このように体積数密度の多い順に、ピン止め数も多い結果となった。

また表 4.1 に示したキャビティの体積数密度と、本実験において観察された運動転位とキャビティの相互作用時における体積数密度が一致するかどうかを調べるため、表 4.1 の値を元に、式(2-16)より求めた障害物間隔： L_v と、『その場』観察時の障害物間隔： $L_{in-situ}$ の比較を行った。しかしながら、本実験においては照射材(0.2dpa)、照射後熱処理材(0.2dpa+1100℃)、照射後熱処理材(0.4dpa+1100℃)のいずれにおいても、運動転位のピン止め点が 1 箇所しか観察されなかったため、『その場』観察時の障害物間隔の測定を行うことができない。従って、図 3.8(b-2)に示したように、『その場』観察により確認された運動転位のピン止め点から転位線の端までの距離を測定することで $L_{in-situ}$ とした。 L_v と $L_{in-situ}$ の関係を表 4.2 に示す。なお表 4.2 の『その場』観察からの障害物間隔： $L_{in-situ}$ については、平均値を表している。これらの結果を確認すると、照射材(0.2dpa)、ならびに照射後熱処理材(0.2dpa+1100℃)においては L_v と $L_{in-situ}$ の値は似たような値になっており、また照射後熱処理材(0.4dpa+1100℃)については大きく異なる結果となっている。しかしながら、照射

後熱処理材(0.4dpa+1100℃)においては、図 4.5 などの複数の転位線がピン止めされている TEM 画像から転位線間のピン止め箇所の距離を測定してみると、約 350～800nm の値を示しており、表 4.2 の 820nm と比較すると上限値では似たような値を示している。従って、350～820nm の間に障害物が存在していると考えることができ、測定された体積数密度、またはそれ以上にキャビティが存在している状態にて実験が実施されていると考えることができる。

表 4.2 障害物間隔 L_V と $L_{in-situ}$ の比較

略称	体積数密度からの障害物間隔： L_V (nm)	『その場』観察からの障害物間隔： $L_{in-situ}$ (nm)
照射材(0.2dpa)	160	120
照射後熱処理材(0.2dpa+1100℃)	150	170
照射後熱処理材(0.4dpa+1100℃)	820	575

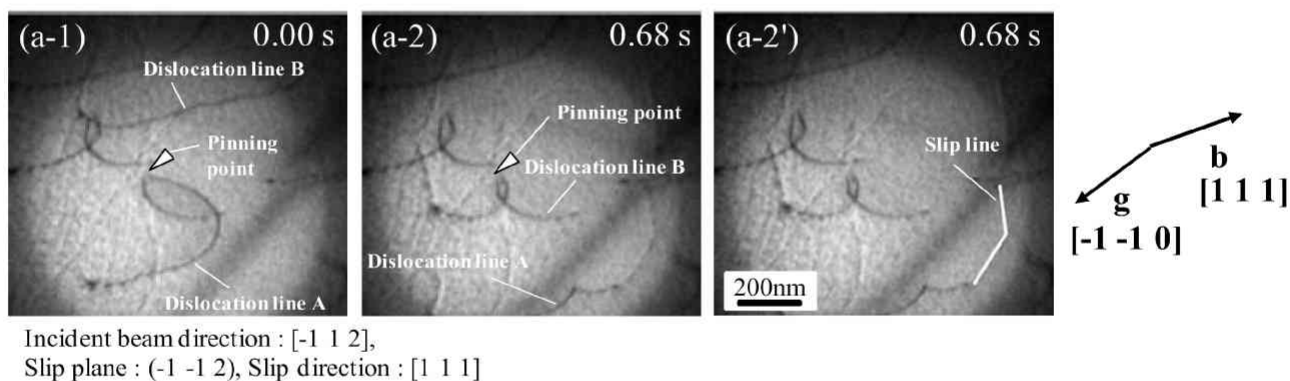


図 4.6 照射後熱処理材(0.4dpa+1100℃)における運動転位のピン止め挙動

図中の(a-1)～(a-2)は TEM 観察像による連続写真。(a-2')は、(a-2)の写真の転位線部分のみをトレースしたもの。(入射方向、すべり面、すべり方向は図中に記載。)

※試料条件：1100℃×8hr の溶体化処理＋照射温度 600℃、加速電圧 190keV、照射量 0.4dpa にてイオン照射＋1100℃×2hr の追加熱処理。

※図中の b はバーガースベクトル、 g は逆格子ベクトル。

(2) すべり系の決定、および、画像の紙面補正

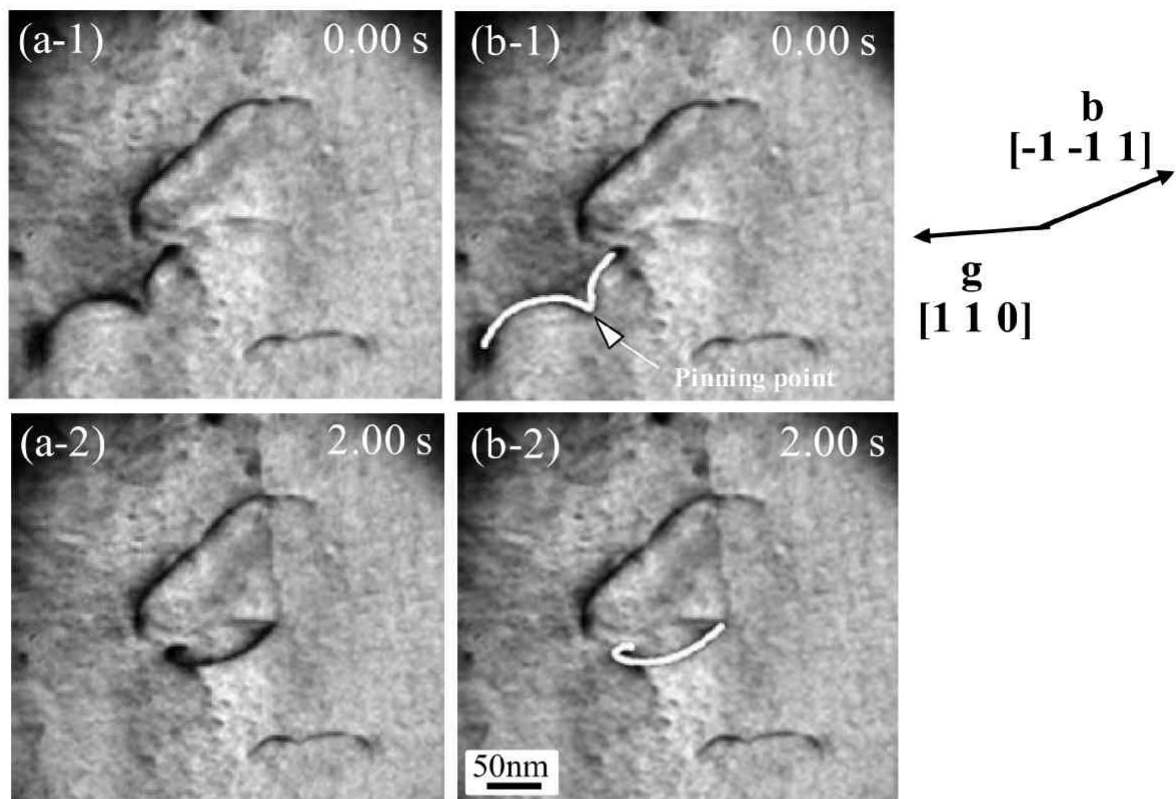
本実験においても、ヘリウムイオン照射を施した試料における運動転位の張り出し角の大きさや障害物間隔などを正確に把握するため、2.7節にて説明した、すべり線およびシュミット因子を考慮することにより、運動転位のすべり面とすべり方向を決定した。すべり系は本実験で使用している純バナジウムでは、バナジウム合金(V-4Cr-4Ti)と同じくBCC金属であるため、すべり方向は $\langle 111 \rangle$ 方向、すべり面は $\{110\}$ または $\{112\}$ 面にあると仮定し、この中において、すべり線、シュミット因子の値が比較的大きいものをすべり系と判断した。また転位運動が起きているすべり系を正確に把握するために、2.7.3節にて述べたように、指数付けによる入射ビーム方向の確認を行い、画像の紙面補正を行った。本章でも画像撮影時の入射ビーム方向とすべり系は、TEM観察像の下段に示した。またバーガスベクトルは、Wulffの楕円を実際に観察された転位形状に当てはめることで確認し、併せて、臨界張り出し角の測定を行った。

(3) 運動転位とキャビティとの相互作用

本実験において観察された運動転位とキャビティとの相互作用では、同一すべり面における相互作用(以下、カッティング機構)によるもの以外に交差すべりなどを起こし、運動転位が他のすべり面に移動していると思われるものが確認された。前述の図4.6(a-1)~(a-2)には照射後熱処理材(0.4dpa+1100°C)、図4.7(a-1)~(a-2)には照射材(0.2dpa)、図4.8(a-1)~(a-4)、図4.9(a-1)~(a-3)には照射後熱処理材(0.2dpa+1100°C)において得られた交差すべりなどを起こしていると考えられる運動転位の一連の顕微鏡写真を示す。また図4.7(b-1)~(b-2)、図4.8(b-1)~(b-4)、図4.9(b-1)~(b-3)には、運動転位をトレースした図を示す。

ここで図4.2~図4.9において観察された転位は、結晶方位解析結果とWulffの楕円の長軸方向がバーガスベクトルの方向であることを考慮すると、いずれの場合でも、らせん成分の強い混合転位がキャビティと相互作用を起こしていると考えられる。また照射材(0.2dpa)、照射後熱処理材(0.2dpa+1100°C)、照射後熱処理材(0.4dpa+1100°C)のいずれにおいても、V-4Cr-4Ti合金の場合と同じく刃状成分の強い混合転位との相互作用は確認されなかった。また本実験の照射材(0.2dpa)、照射後熱処理材(0.2dpa+1100°C)、照射後熱処理材(0.4dpa+1100°C)における運動転位とキャビティとの相互作用においては、図4.6(a-2)の転位Aのように、すべり線が折れ曲がっているもの(以下、パターン1)や、図4.7のように転位線がピン止め点を境に左右で異なるすべり面をすべり、転位線がスパイラル形状になっているもの(以下、パターン2)が確認された。また照射後熱処理材(0.2dpa+1100°C)や照射後熱処理材(0.4dpa+1100°C)の運動転位とキャビティの相互作用では、図4.8のように転位線が障害物に張り出し、そのピン止め点がバーガスベクトルの方向に移動するもの(以下、パターン3)や、図4.9のようにダイポール形成後デブリを発生し、ピン止め点がバーガスベクトルの方向に移動しているもの(以下、パターン4)などが確認された。

そこで運動転位とキャビティの相互作用を表している上記、パターン 1~4 の相互作用反応数と、運動転位とキャビティとの相互作用の全反応数を母数とした場合の割合を調べ、交差すべりや二重交差すべりが障害物のサイズにどのように影響しているかを調べた。ここで相互作用の全反応数とは、運動転位が障害物にピン止めされピン外れを起こした数を全反応数として計算を行った。照射材(0.2dpa)、照射後熱処理材(0.2dpa+1100℃)、照射後熱処理材(0.4dpa+1100℃)におけるパターン 1~4 の条件に照らし合わせたときの交差すべりと二重交差すべりの全反応数に対する割合は、照射材(0.2dpa)では 15%、照射後熱処理材(0.2dpa+1100℃)では 21%、照射後熱処理材(0.4dpa+1100℃)では 67%となった。このように交差すべりや二重交差すべりの割合は、キャビティサイズが大きくなるにつれ増加した。



Incident beam direction : $[-1\ 1\ 1]$,
 Slip plane : $(-2\ 1\ -1)$, Slip direction : $[-1\ -1\ 1]$

図 4.7 照射材(0.2dpa)における運動転位の交差すべり挙動

図中の(a-1)～(a-2)は TEM 観察像による連続写真。(b-1)～(b-2)は、(a-1)～(a-2)の写真の転位線部分のみをトレースしたもの。(入射方向、すべり面、すべり方向は図中に記載。)

※試料条件: 1100°C×8hr の溶体化処理+照射温度 600°C、加速電圧 190keV、照射量 0.2dpa にてイオン照射。

※図中の **b** はバーガースベクトル、**g** は逆格子ベクトル。

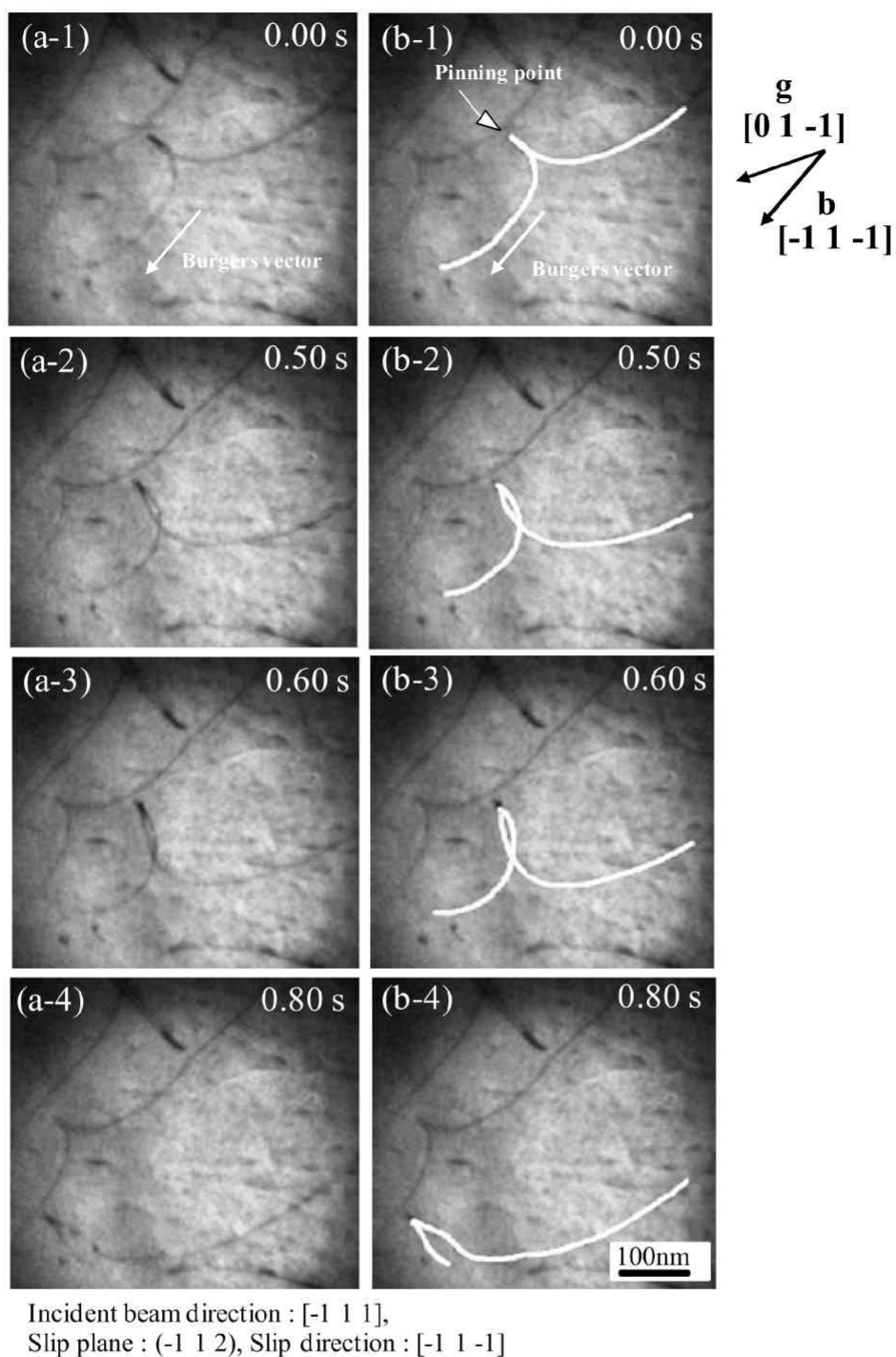


図 4.8 照射後熱処理材(0.2dpa+1100°C)における運動転位の交差すべり挙動 2

図中の(a-1)～(a-4)は TEM 観察像による連続写真。(b-1)～(b-4)は、(a-1)～(a-4)の写真の転位線部分のみをトレースしたもの。(入射方向、すべり面、すべり方向は図中に記載。)

※試料条件: 1100°C×8hr の溶体化処理+照射温度 600°C、加速電圧 190keV、照射量 0.2dpa にてイオン照射。

※図中の \mathbf{b} はバーガースベクトル、 \mathbf{g} は逆格子ベクトル。

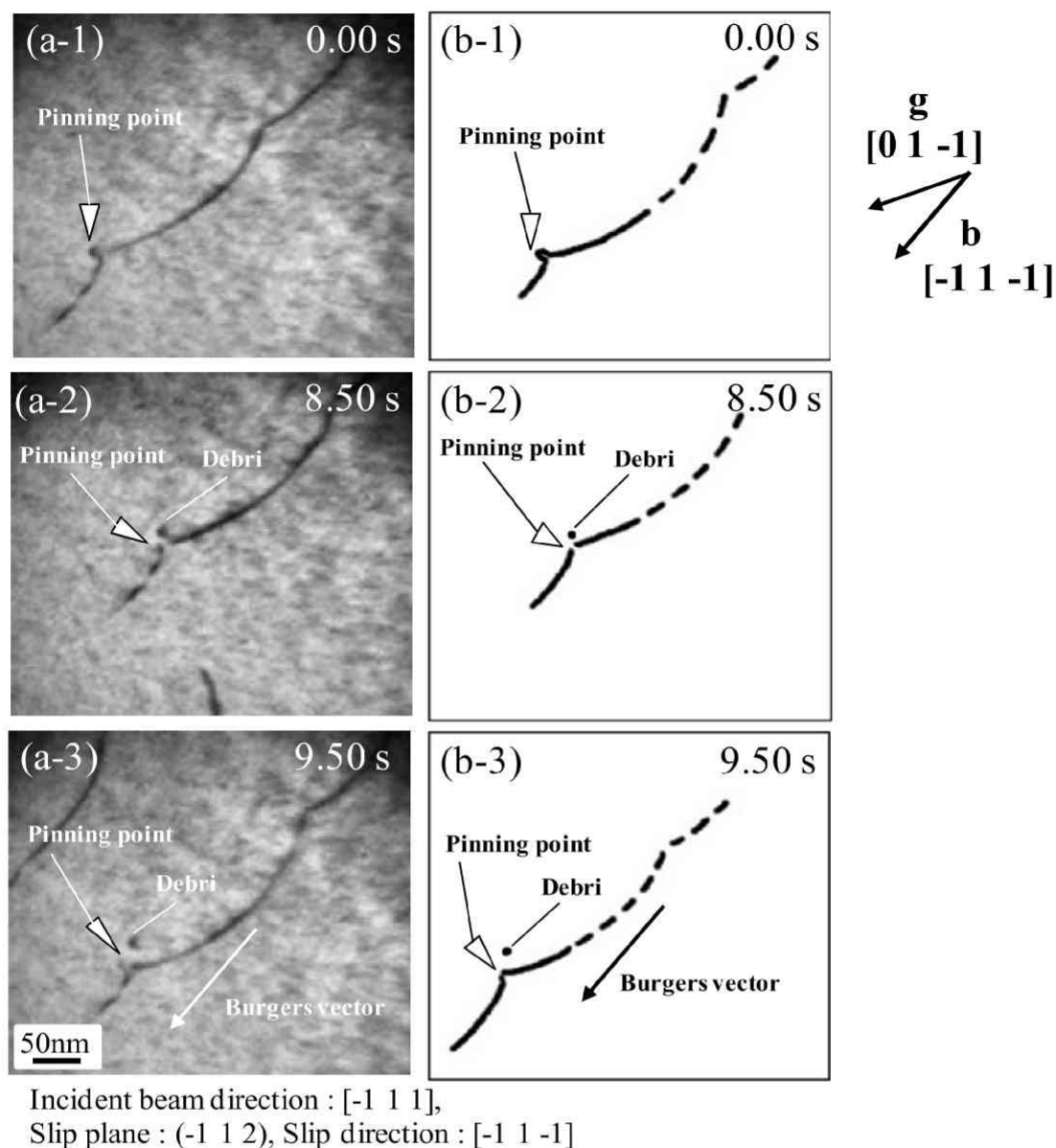


図 4.9 照射後熱処理材(0.2dpa+1100°C)における運動転位の交差すべり挙動 3
 図中の(a-1)～(a-3)は TEM 観察像による連続写真。(b-1)～(b-3)は、(a-1)～(a-3)の写真の転位線部分のみをトレースしたもの。(入射方向、すべり面、すべり方向は図中に記載。)
 ※試料条件: 1100°C×8hr の溶体化処理+照射温度 600°C、加速電圧 190keV、照射量 0.2dpa にてイオン照射。
 ※図中の **b** はバーガースベクトル、**g** は逆格子ベクトル。

(4) 障害物強度の算出

1) 張り出し角度の測定、および、交差すべりの割合

障害物強度の測定は、前述の4.3.2節(3)項にて述べた、照射材(0.2dpa)、照射後熱処理材(0.2dpa+1100℃)、照射後熱処理材(0.4dpa+1100℃)における、交差すべりや二重交差すべりを起こしていないパターン1～4を除いた同一すべり面上での運動転位と障害物の相互作用に限定したものに臨界張り出し角度： ϕ_c の測定を行い、式(3-1)より障害物強度 α の算出を行った。図4.10には、本実験により得られた照射材(0.2dpa)、照射後熱処理材(0.2dpa+1100℃)、照射後熱処理材(0.4dpa+1100℃)における障害物強度 α のヒストグラムを示す。また表4.3には、キャビティのサイズと、その際の障害物強度の平均値を示す。各試料条件の障害物強度の平均値を比較すると、照射材(0.2dpa)では0.56、照射後熱処理材(0.2dpa+1100℃)、および照射後熱処理材(0.4dpa+1100℃)では、それぞれ0.59、0.71となり、キャビティサイズが大きくなるにつれ障害物強度の値も増加した。

このように本実験においては、障害物サイズの増加により、交差すべりの割合と障害物強度の両方の増加が認められた。図4.11には、障害物強度と交差すべりの障害物サイズ依存性の関係図を示す。

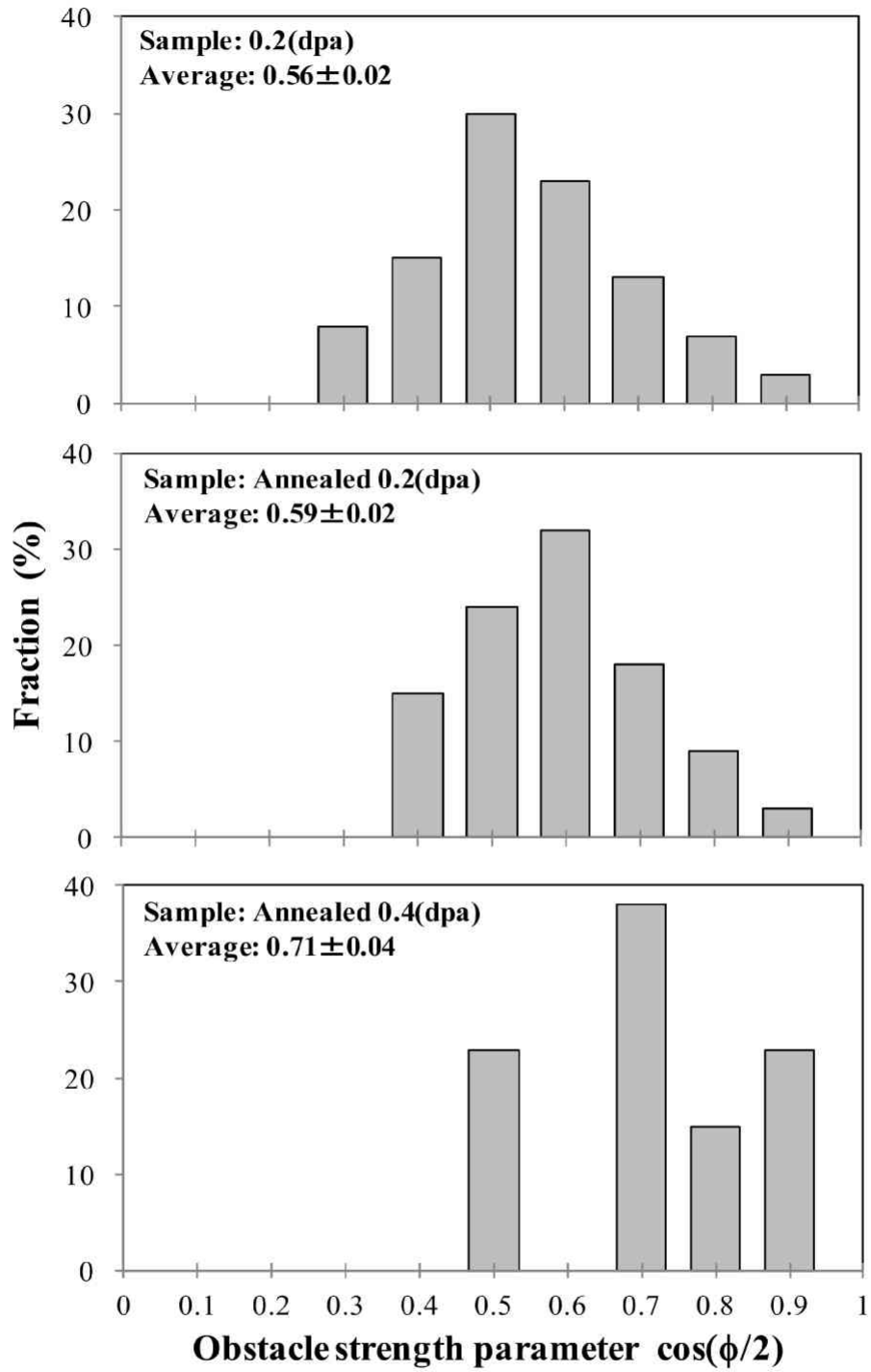


図 4.10 照射材(0.2dpa)、照射後熱処理材(0.2dpa+1100℃)、照射後熱処理材(0.4dpa+1100℃)における障害物強度 α の分布

表 4.3 キャビティのサイズと障害物強度

略称	サイズ: $d(\text{nm})$	臨界張り出し角度: $\phi_c(^{\circ})$	障害物強度: α (括弧内は標準誤差)
照射材(0.2dpa)	4	113	0.56 (± 0.02)
照射後熱処理材 (0.2dpa+1100 $^{\circ}\text{C}$)	6	107	0.59 (± 0.02)
照射後熱処理材 (0.4dpa+1100 $^{\circ}\text{C}$)	14	89	0.71 (± 0.04)

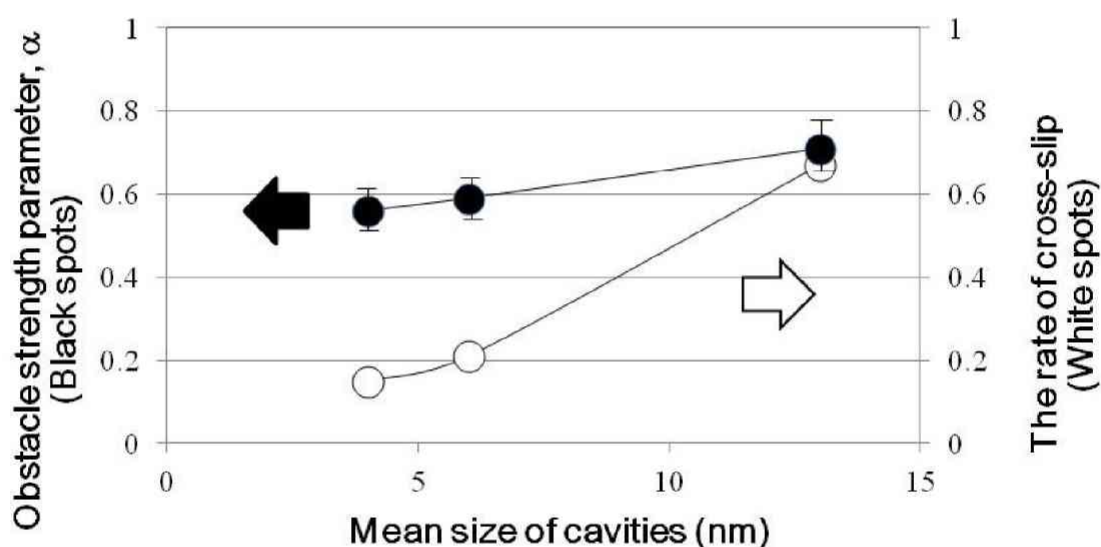


図 4.11 障害物強度と交差すべりの割合のサイズ依存性

2) キャビティのサイズと障害物強度の関係

本実験において得られた障害物強度の値は小さいものから順に、照射材(0.2dpa)→照射後熱処理材(0.2dpa+1100 $^{\circ}\text{C}$)→照射後熱処理材(0.4dpa+1100 $^{\circ}\text{C}$)の順番であった。MD 計算機シミュレーションにおいて、キャビティ(ボイドやバブル)を比較した場合、ボイドのほうがバブルより強い障害物であると報告されている^[3,4]。また MD 計算機シミュレーションにて、ボイドのサイズの増加に伴い、臨界せん断応力が増加すると報告されている^[5]。本実験においては、照射材(0.2dpa)はサイズが 4nm と一番小さく、また照射後熱処理材(0.2dpa+1100 $^{\circ}\text{C}$)、照射後熱処理材(0.4dpa+1100 $^{\circ}\text{C}$)は熱処理を加えることで、それぞれ 6nm、14nm と大きくなった。従って、MD 計算機シミュレーション結果を考慮すると障害物強度 α は、照射材(0.2dpa)→照射後熱処理材(0.2dpa+1100 $^{\circ}\text{C}$)→照射後熱処理材(0.4dpa+1100 $^{\circ}\text{C}$)の順で大きくなるはずであり、本実験にて測定された障害物強度も同じ順であったことから、MD 計算機シミュレーション結果は本実験結果をサポートする形となった。なお、ここで測定している障害物強度は、運動転位とキャビティが初めて反応したときのものに限定

しているわけではなく、測定される大部分のものは何度か運動転位とキャビティとが反応を起こしたものに測定している可能性がある。

4. 4 考察

前節の 4. 3 節では、TEM 内引張『その場』観察法により得られたキャビティにおける障害物強度の算出、および交差すべりや二重交差すべりの発生割合を求めた。そこで本節では、キャビティによる硬化メカニズムについて、以下の事柄から検証を行った。

1. 障害物強度の分布、および、その平均値について
2. 転位運動を律速している転位成分
3. 転位の鏡像力
4. キャビティによる硬化機構
5. 計算機シミュレーションとの比較

4. 4. 1 障害物強度の分布について

本節では、本実験において得られた障害物強度、および、障害物サイズとの関係についての考察を行う。障害物強度の測定では、交差すべりの影響を除外した同一すべり面上での相互作用のみを調べるために、4. 3. 2 節 (3) 項にて交差すべりの定義を行ったパターン 1~4 を除いたものにて測定を行った。また本実験においても第 3 章の実験と同じように、障害物強度が張り出し角度以外にて変化する理由には、①運動転位が障害物をせん断する位置と②障害物強度のサイズ分布が考えられるため、これらの項目についての考察を行った。

項目①の運動転位が障害物をせん断する位置については、本実験においても運動転位が障害物をせん断する際の位置(障害物に対するすべり面の位置)の調査を試みたが、サイズが微細であったため、同一すべり面上でのカッティング機構時における障害物のせん断位置を調査するのは不可能であった。しかし、照射材(0.2dpa)、照射後熱処理材(0.2dpa+1100℃)においては、図 4.10 のように障害物強度の分布幅が広範囲に見られた。この分布幅については Nogiwa^[5]らによって、すべり面の位置の変化に伴う、障害物と接触する転位線の接触長さが影響すると報告されており、本実験においても、障害物のせん断位置の影響があるものと考えられる。またここで、同一すべり面上でのカッティング機構と述べているが、TEM 観察像からは 2 次元的な観察像しか確認できず、ジョグの有無を確認することは困難であり、真に同一すべり面上のみにて相互作用を起こしているかどうかの検証を行うことはできない。しかし運動転位が障害物にピン止めされた際、図 2.17(d)に示す、ギルマン-ジョンストン機構で定義されているようなダイボールの形成などが確認されていないことより、仮にジョグが発生していたとしても、TEM 観察像では確認できないような数 nm 程度のものと考えられ、運動転位と障害物との相互作用には大きな影響を及ぼさないと考えられる。従って、本実験における障害物強度の測定には、同一すべり面上での相互作用と判断しているものの中に、数 nm 程度のジョグが発生して相互作用を起こしているものが含まれているかもしれないことが考えられる。

また項目②の障害物強度のサイズ分布については、図 4.10 における障害物強度 α のヒストグラムより、照射材(0.2dpa)→照射後熱処理材(0.2dpa+1100℃)→照射後熱処理材(0.4dpa+1100℃)の順で障害物強度の増加が認められており、キャビティサイズの増加に伴い、障害物強度の値が増加するサイズ依存性が確認された。これについては障害物サイズの増加に伴い、運動転位が障害物に接触する長さが長くなるため、転位の自己エネルギーが増加し、障害物強度が増加するものと考えられる。

4. 4. 2 転位運動を律速している転位成分

本実験において得られた障害物強度は、V-4Cr-4Ti 合金における運動転位と析出物の相互作用と同じく、各種実験条件においてらせん成分の強い運動転位とキャビティとの相互作用によるものがほとんどであった。本実験において、溶体化処理材では運動転位は比較的動きも遅く粘性運動に近いものであり、またキャビティなどの障害物が存在する照射材(0.2dpa)、照射後熱処理材(0.2dpa+1100℃)、照射後熱処理材(0.4dpa+1100℃)では、溶体化処理材と比べると転位のピン止め点の数ははるかに多く、転位運動もピン止め点からの離脱に律速される自由飛行運動が確認された。また本実験におけるらせん転位と刃状転位の転位成分依存性については、3. 5. 2 節にて述べたように、運動転位が自由飛行運動の場合には転位成分によらず障害物の抵抗力は等しくパイエルス応力の寄与が小さい。従って、運動転位の転位成分依存性については、らせん成分や刃状成分の転位成分の違いに関わらず同じとして取り扱うこととした。

4. 4. 3 転位の鏡像力

本実験における運動転位とキャビティとの相互作用においては、観察された運動転位の関係上、障害物間隔を測定することができなかったため、臨界せん断応力の算出をすることができず、TEM 内引張『その場』観察により求められる臨界せん断応力の値を元に、具体的鏡像力の影響を比較・検討することができない。しかしながら、本実験においても、第3章の V-4Cr-4Ti 合金における実験と同じく、観察された運動転位が試料表面に突き抜けて転位の端点近傍で表面と垂直になるような大きく曲がった転位像は観察されなかったことより、鏡像力が弱い試料表面から離れた位置にて運動転位が観察されていることが示唆される。また本研究における V-4Cr-4Ti 合金での障害物強度の値は 0.3~0.4 の範囲であるのに対し、本実験での障害物強度 α の値は 0.5~0.7 の範囲であった。障害物強度と臨界せん断応力との関係は、2. 2. 2 節(1) 項の式(2-11)にて定義されており、障害物強度が増加すると臨界せん断応力も増加する。鏡像力の影響は表 3.7 より、試料表面から 50nm 以上離れた位置だと約 10~20MPa 程度である。本実験における臨界せん断応力の値は、障害物強度と臨界せん断応力との関係から、V-4Cr-4Ti 合金における 80~100MPa より大きい値であると考えられ、また試料表面の酸化膜の影響により鏡像力が弱くなっていること

から、試料表面に突き抜けるような表面と垂直になるような大きく曲がった転位像が観察されなかったことが考えられる。

4. 4. 4 キャビティによる硬化機構

キャビティによる硬化もまた析出物と同じように転位運動が阻害されることによって起こり、その硬化量は障害物の体積数密度により依存する。運動転位とキャビティの相互作用においては同一すべり面上におけるカッティング機構と、別のすべり面に運動転位が移動する交差すべりと思われる挙動が確認された。交差すべりと思われる挙動については、前述のパターン 1~4 のようなすべり線が折れ曲がっているものや、ピン止め点がバーガースベクトルの方向に移動するものなどが確認された。そこで **TEM** 観察像から、直接、交差すべりなどの原因となるジョグを確認することは困難であるが、転位形状やすべり線の形状などを考慮して、運動転位とキャビティの相互作用時に交差すべりが伴うかの検討を行った。2. 2. 3 節 (2) 項でも述べたが、ギルマン—ジョンストン機構^[6,7,8]では、らせん転位が二重交差すべりをした際の転位形状は発生するジョグの長さによって異なると報告されている。Low^[6]などらは図 4.12 に示すように、ジョグの長さが中間の場合には転位線がダイポール形成後デブリなど形成し、またジョグの長さが大きい場合には転位線がジョグ両端にてそれぞれが独立した転位源となり、転位線がスパイラル形状にて増殖機構を起こし、二重交差すべりを起こすと報告している。

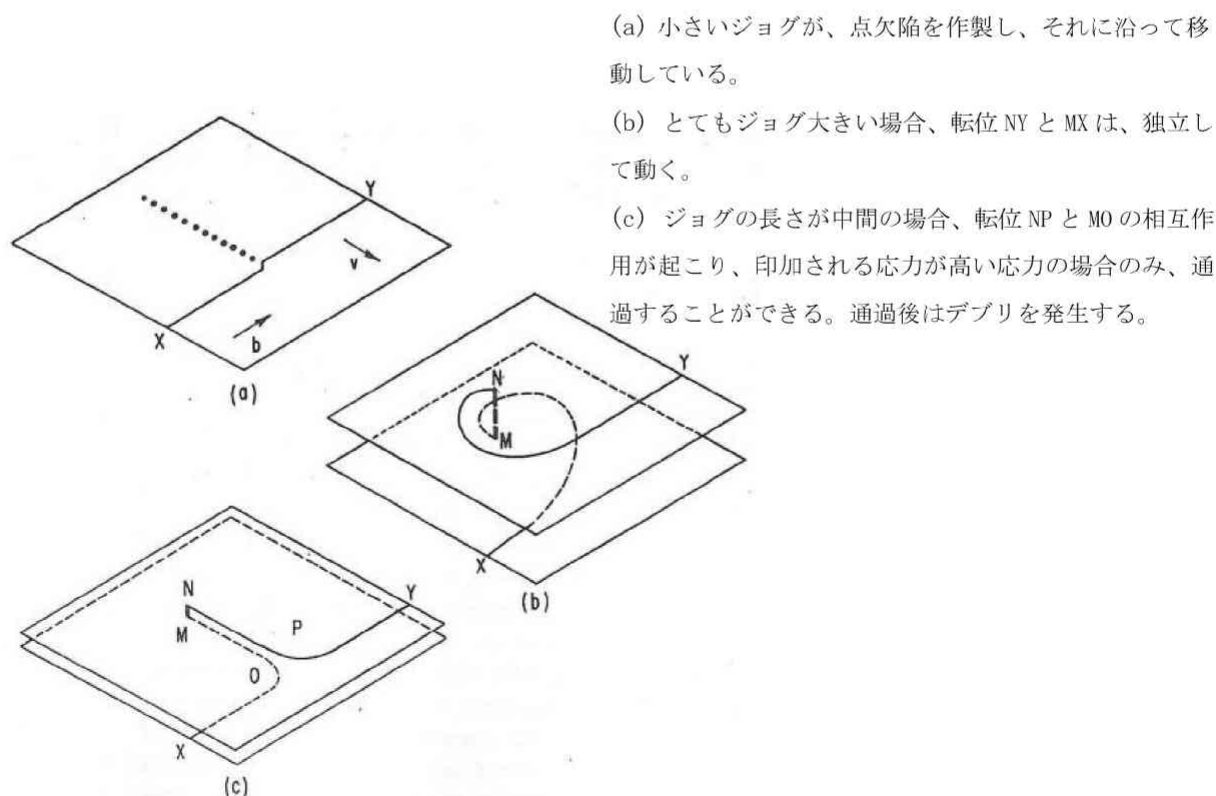


図 4.12 異なる高さのらせん転位におけるジョグの挙動^[6]

またそのジョグは Feng^[9]らによって、二重交差すべりを起こしている場合、バーガースベクトルの方向に移動するとの報告もなされている。ここで本実験にて得られた 4. 3. 2 節 (3) 項の図 4.8～図 4.9 に示す、パターン 3、4 においてはらせん成分が強い混合転位がキャビティと反応しているため、ジョグの成分は刃状転位である。

また前述の 3. 5. 2 節にて説明したように、パイエルス応力はらせん転位のほうが刃状転位よりも大きい。従って、刃状転位のほうがらせん転位と比べると運動に必要なパイエルス応力が小さいため、発生したジョグがバーガースベクトルの方向に移動することができるものと考えることができる。また交差すべりについては、運動転位により発生したすべり線の形状変化より判断することができる。Hull^[10]らによって報告されており、すべり線の形状変化からジョグの発生を考えることができる。従って、4. 3. 2 節 (3) 項のパターン 1 においては交差すべり、パターン 2、3、4 においては二重交差すべりの定義に矛盾がないことが分かる。以上のことから、照射材(0.2dpa)、照射後熱処理材(0.2dpa+1100℃)、照射後熱処理材(0.4dpa+1100℃)のいずれでもジョグが発生し、交差すべりや二重交差すべりが起きていると判断することができる。またここで二重交差すべり機構について理解しやすくするために、本実験にて観察された二重交差すべりのパターン 2 とパターン 4 の概略図を図 4.13 に示す。図 4.13 中の運動転位がジョグを発生しているすべり面については、運動転位のバーガースベクトルの方向を含むすべり面の候補の中から、シュミット因子の値のみを考慮することで決定したものである。

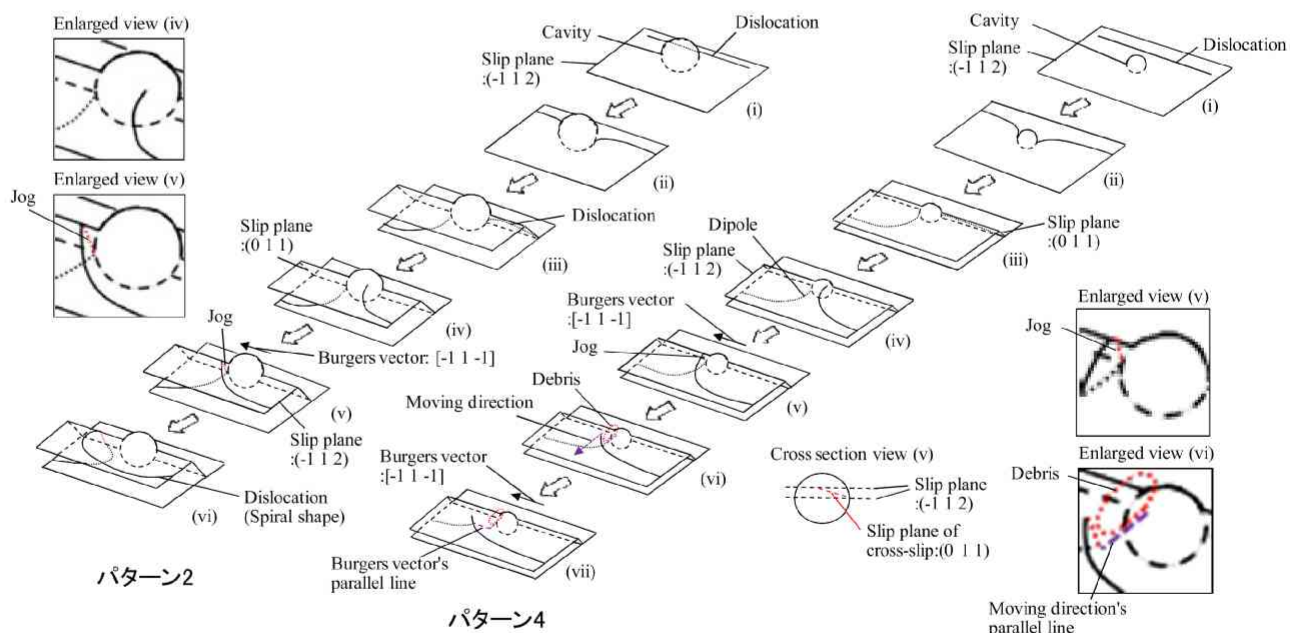


図 4.13 運動転位とキャビティとの相互作用における二重交差すべりの概略図
(パターン 2、4)

4. 4. 5 計算機シミュレーションとの比較

照射損傷の一部であるキャビティ(ボイド、バブル)と運動転位との相互作用による計算機シミュレーション研究では、剛性率効果などの転位の自己エネルギーによって複雑な挙動を示すため、多くの研究者によって、研究が行われている[11,12,13,14,15,16,17,18,19,20]。そこで本節では、本実験において観察されたキャビティと運動転位との相互作用メカニズムと、1.4 節にて概略説明をした計算機シミュレーションにより報告されている相互作用メカニズムとの比較を行い、本実験におけるデータの位置づけを確認することにした。

DD 計算機シミュレーションでの Fe-Cr 鋼中の運動転位とバブルの相互作用においては、Naveen らによって運動転位とボイドとの相互作用と類似しているとの報告^[11]がなされている。そこで本議論においても運動転位とバブルの相互作用は、運動転位とボイドの相互作用と同じとして取り扱うこととした。Lee ら^[15]による MD 計算機シミュレーションでは、BCC 構造であるモリブデン中にて、らせん転位とボイドが反応したとき、交差すべりを起こし、転位のすべり面がボイドの入り口面と出口面にて異なるとの報告がされており、また Hatano^[16]らは、図 4.14～図 4.16 に示すように FCC 金属の銅中において、らせん転位とボイドが反応した際には転位線が交差すべりや二重交差すべりを起こすとの報告がなされている。本研究においては BCC 金属中にて、らせん転位とキャビティとの相互作用のみ確認された。MD 計算機シミュレーションなどでも、BCC 金属中のらせん転位とボイドの相互作用では交差すべりを起こすと報告^[15]されており、本実験結果と計算機シミュレーションの知見が一致していることが分かる。

また MD 計算機シミュレーションにて上昇運動に関する記述も報告されている。図 4.17 や図 4.18 に示すような Trentyev や Hafez ら^[13,14]によって報告されている BCC 金属中の刃状転位とボイドの相互作用ではジョグが発生し、またらせん転位とボイドとの相互作用では転位の上昇運動が起き、刃状転位とらせん転位のいずれの場合でもボイドの入口部と出口部にて転位線の高さが異なると報告されている。他には Schaublin^[12]らによる鉄中の刃状転位とバブルの相互作用では、刃状転位がバブルを通過する際、ジョグを発生して通過すると報告されており、Lee^[15]らによって報告されている、BCC モリブデン中における同一すべり面上でのらせん転位とボイドの相互作用では、転位線の局所的上昇が起こること、ボイドのせん断を助けるとの報告もなされている。他には Hirsch^[21]らによっても、図 4.19(b)に示すようにらせん転位と障害物の相互作用においてスーパージョグを発生して交差すべりを起こし、プリズマティックループを形成すると報告されている。

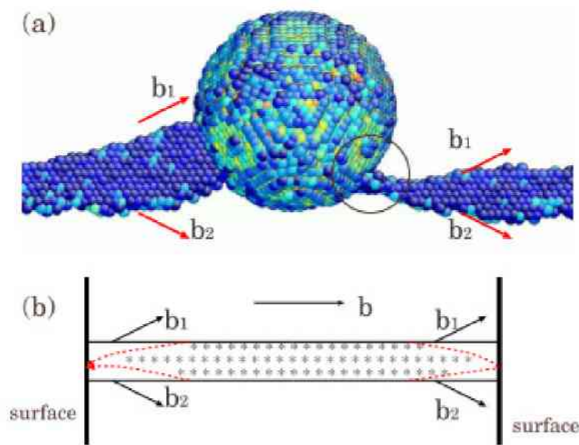


図 4.14 らせん転位とボイドの相互作用を[111]方向から投影した図(図中の円の部分では、転位がボイドにより収縮を受けている。)[16]

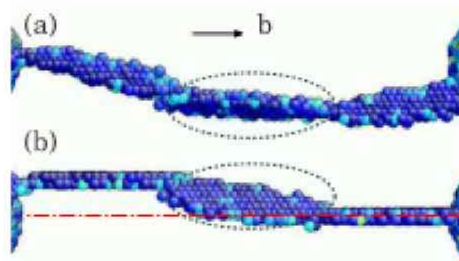


図 4.15 らせん転位がボイドと反応し、交差すべりを起こしている図[16]

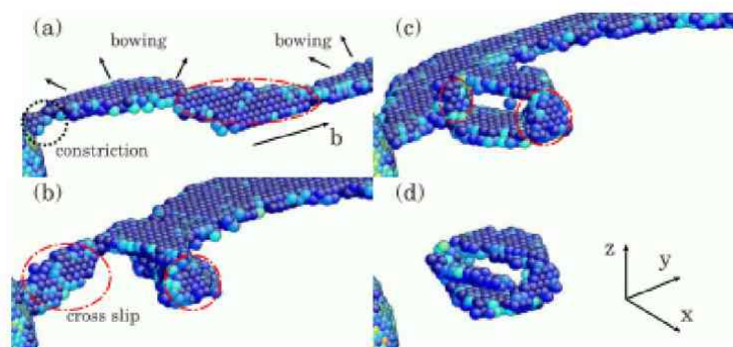


図 4.16 らせん転位がボイドと反応し交差すべりを起こした後、プリズマティックループを形成している図[16]

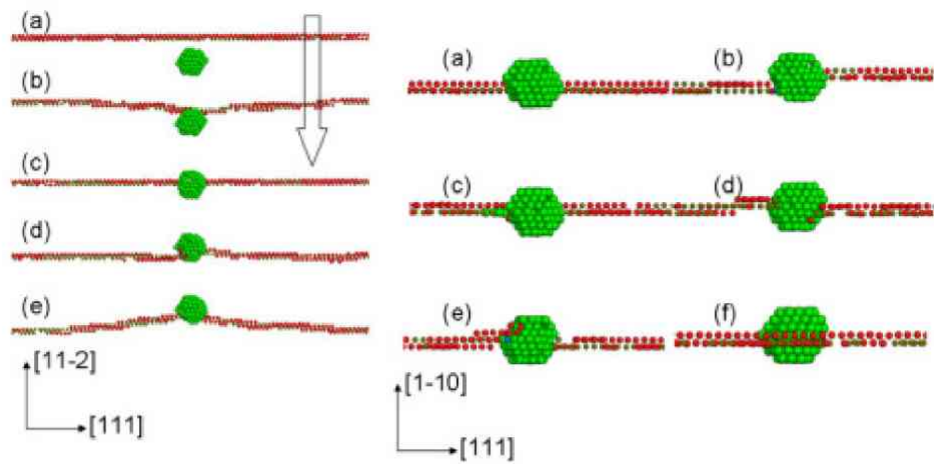


図 4.17 左側には(1-10)面、右側には(-1-12)面における転位線とナノボイドの関係図 (右側の図では運動転位は矢印の方向に、また左側の図では運動転位は奥から手前に向かって移動している。) [13]

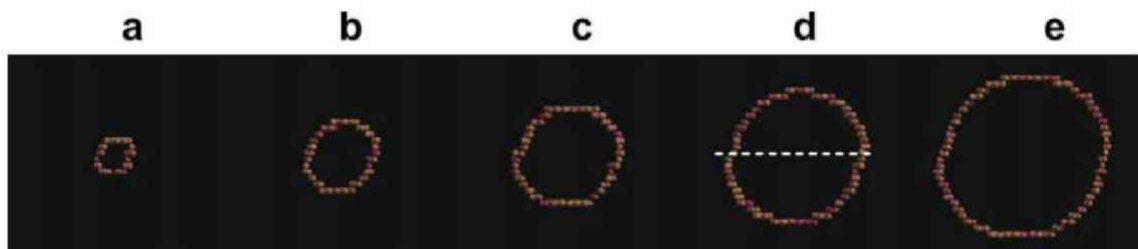


図 4.18 (a) 1nm、(b) 2nm、(c) 3nm、(d) 4nm、(e) 5nm のサイズにおける刃状転位通過後のボイドの断面 [14]

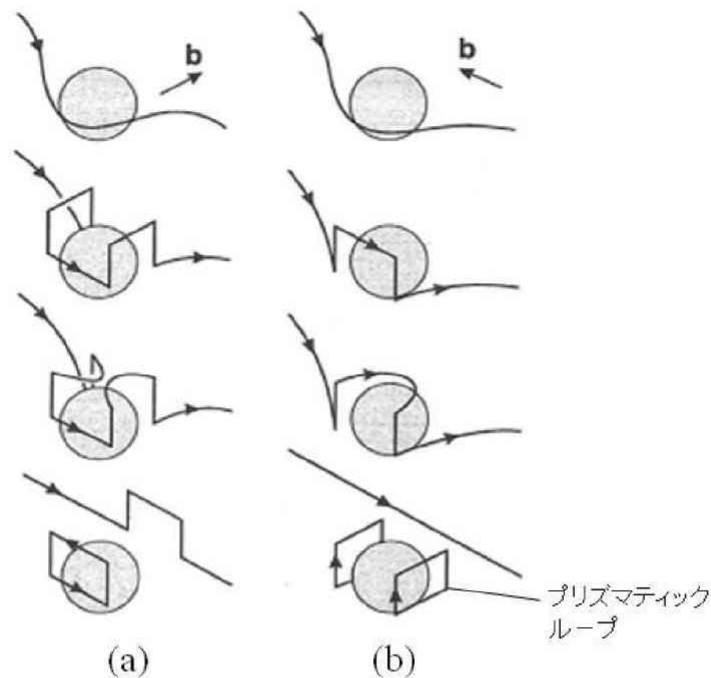


図 4.19 運動転位と粒子の相互作用{(a)は刃状転位と粒子の相互作用、(b)はらせん転位と粒子の相互作用。いずれも交差すべりを起こしている。}[21]

Naveen や Osotsky^[3,11]らによる MD 計算機シミュレーションにおいても、同一すべり面上にて起こるカッティング機構に関する知見が得られており、らせん転位や刃状転位によるカッティング機構ではボイドサイズが増加することで、ボイドの臨界せん断応力の増加が認められている。この結果は、本研究において得られた障害物強度の平均値の結果と傾向が一致している。また本実験結果では、障害物強度の増加に合わせて交差すべりの割合も増加している。本研究からは転位の上昇運動を確認することは困難であるが、障害物強度の増加により **Trentyev**^[13]や **Hirsch**^[21]らの研究にて報告されているような転位の局部的上昇が起きていることが考えられる。その結果、運動転位がキャビティの中心位置でカッティング機構を起こすより転位線とキャビティとが接触する長さが短く、図 4.20 の **Hafez**^[19]らの MD 計算機シミュレーションなどで指摘されているような、抵抗力が少ない中心より上下に移動した位置にてカッティング機構を起こそうとするため、運動転位がジョグを発生して移動することが考えられる。従って、交差すべりや二重交差すべりの割合が増加するものと考えられる。またこれらの相互作用メカニズムを概略図にすると図 4.21 のようになり、運動転位と障害物の相互作用において障害物強度が弱いときにはカッティング機構を起こすのに対し、障害物強度が強いときにはジョグを発生して交差すべりなどを起こすと考えられる。またそのジョグの長さの長短により、図 4.12 に示すような二重交差すべりに伴う転位挙動が本実験においても観察されたものと考えられる。また、キャビ

ディの中心位置にて相互作用を起こそうとする運動転位は交差すべりや二重交差すべりを起こす可能性が高いことから、本実験にて測定された障害物強度は障害物の中心位置より上下の位置で相互作用を起こしているものにて測定している可能性があり、障害物が本来持っている障害物強度よりも過小評価している可能性があるかもしれないことが示唆される。

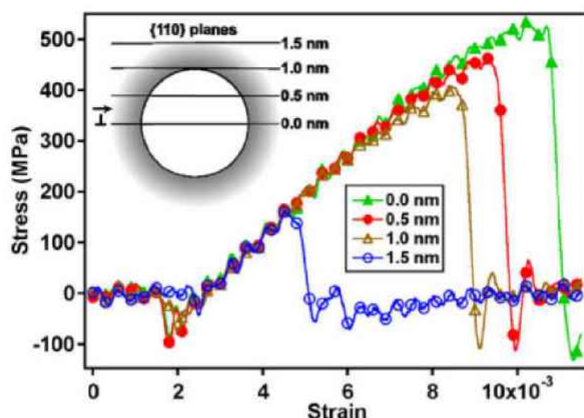


図 4.20 2nm のボイドと様々な高さの刃状転位との相互作用における応力—歪み曲線^[19]

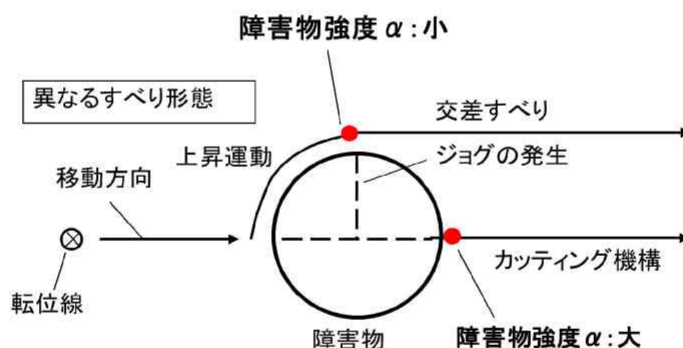


図 4.21 運動転位と障害物の相互作用メカニズム

一方で、Osetsky^[3]らによって報告されている MD 計算機シミュレーションにおける刃状転位とボイドの相互作用では、反応形態はオロワン機構であると報告されている。3.5.5 節でも述べたが、障害物のランダム配列時におけるオロワン機構の場合では、障害物強度は最大値の「0.8」である。これは、Foreman^[22,23]らによる計算機実験や、Russel や Brown^[18]などによって提案されている母材と障害物との剛性率を考慮した Russel-Brown モデル、また Bacon ら^[17,22]による MD 計算機シミュレーションなどにおいて障害物の不規則分布を考慮した場合、障害物強度の値が「1」だとせん断応力の過大評価になってしまうため「0.8」だと考えられている。しかしながら、本実験における平均値は障害物強度の値が

「0.8」より小さい値であった。本実験では臨界せん断応力を直接求めているわけではないが、キャビティサイズが増加するに伴い、同一すべり面上でのカッティング機構による障害物強度の値が増加していることから、線張力モデルなどの古典的理論におけるキャビティ(ボイド、バブル)の障害物強度が「1」で固定されるという知見よりかは、Ossetsky らの MD 計算機シミュレーション^[4]などにて報告されているボイドサイズにより臨界せん断応力が変化するという知見が、本実験により得られた知見をサポートする形となった。

本実験における観察結果では、運動転位がキャビティと反応する際に交差すべりなどの複雑な挙動が示され、Foreman^[22,23]らによって提案されている線張力モデルによる障害物強度と臨界せん断応力の関係式である式(2-11)より、具体的にキャビティ発生に伴う硬化量を求めることができなかった。しかしながら、運動転位とキャビティとの相互作用においてカッティング機構による障害物強度と交差すべりのサイズ依存性を確認することができた。Singh^[24]らによる Al-Cu 合金中におけるらせん転位と析出物の相互作用の MD 計算機シミュレーションでは、障害物による材料の硬化量は運動転位が交差すべりを起こし障害物を避けることで、同一すべり面にてカッティング機構を起こす場合より減少すると報告されている。従って材料の硬化は、主にカッティング機構が起きているときに起こっていると考えられる。またカッティング機構と交差すべりを起こす場合の両方を含めた場合の障害物強度においては、障害物サイズの増加に伴い交差すべりの割合も増加しているため、障害物強度にはサイズ依存性は見られないと考えられ、交差すべりの増大は材料硬化にほとんど影響を及ぼさないと考えられる。

また本実験では、障害物強度、交差すべりのサイズ依存性を確認することができた。今後は障害物間隔などのパラメータを取得し、定量的に降伏応力などの機械的性質との関係性について調べていく必要があるものと思われる。

4. 5 結論

本実験では、核融合炉のブランケット候補材などの BCC 金属において照射硬化因子の一つであると考えられているキャビティ(ボイド、ヘリウムバブル)を発生させるため、BCC 金属である純バナジウムにヘリウムイオンを照射した試料を作製した。作製した試料については、TEM 内引張『その場』観察法による評価を行い、キャビティと運動転位との相互作用機構の定量的解析を試みた。

全体的な運動転位の挙動として、TEM 内引張『その場』観察の結果から以下のような知見を得た。

- ・運動転位の障害物であるキャビティとの相互作用においては、同一すべり面においてカッティング機構を起こし、1 次元的に自由飛行運動しているものやジョグを発生し、上昇運動や交差すべりや二重交差すべりを起こし別のすべり面をすべるなど、3 次元的に自由飛行運動しているものが確認された。
- ・観察された運動転位とキャビティとの相互作用においては、らせん転位における相互作用のみが観察された。これは本実験条件である室温付近においては、変形がらせん転位の運動に律速されると考察できる。
- ・カッティング機構時における障害物強度のサイズ依存性が確認され、また障害物強度の増加に伴い交差すべりや二重交差すべりの割合も増加が認められた。

TEM 内引張『その場』観察法により得られた、転位の運動挙動や障害物強度を用いて、以下の知見を得た。

- ・障害物強度はキャビティの中心位置が一番高く、中心位置から上下の位置へ離れるほど減少し、キャビティと反応する際、容易に反応できることが示唆される。
- ・本実験において得られた同一すべり面上でのカッティング機構による障害物強度 α の値は、0.8 より小さい値であり、障害物サイズに対する依存性を示した。これは計算機シミュレーションなどにて報告されている障害物サイズにより、臨界せん断応力が変化するという知見と一致していることより、本実験により計算機シミュレーションによる報告内容が妥当であることが明らかとなった。
- ・運動転位とキャビティとの反応では、運動転位が障害物の中心位置でカッティング機構を起こすより、キャビティの抵抗力が少ない中心位置より上下の位置にジョグを発生して移動しようとするため、交差すべりや二重交差すべりの割合が増加することが示された。

第4章 引用文献

- [1]. A. van Veen, H. Eleveld, M. Clement, *J. Nucl. Mater.*, 212-215 (1994) 287-292.
- [2]. 平成 20 年度 “大洗原子力夏の学校 テキスト”, 東北大学金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センター(金研大洗センター).
- [3]. Yu.N. Osetsky, D.J. Bacon, *J. Nucl. Mater.*, 323 (2003) 268-280.
- [4]. Yu.N. Osetsky, D.J. Bacon, *Mater. Sci. Eng. A.*, 400-401 (2005) 374-377.
- [5]. 野際公宏, 東北大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻, 博士論文 (2006).
- [6]. J.R. Low, Jr, and A.M. Turkalo, *Acta Metall.*, vol. 10, 1962.
- [7]. After Gilman and Johnston, *Solid State Phys.*, 13, 147, 1962.
- [8]. D. Hull, D.J. Bacon, *Introduction to Dislocations*, P135, ISBN 0-7506-4681-0.
- [9]. Qiang Feng, Sung H. Whang, *Intermetallics*, 7 (1999) 971-979.
- [10]. D. Hull, D.J. Bacon, *Introduction to Dislocations*, P49, ISBN 0-7506-4681-0.
- [11]. N. Naveen Kumar, P.V. Durgaprasad, B.K. Dutta, G.K. Dey, *Computational Materials Science*, 53 (2012) 258-267.
- [12]. R. Schaublin, Y.L. Chiu, *J. Nucl. Mater.*, 362 (2007) 152-160.
- [13]. Dmitry Trentyev, Lorenzo Malerba, *J. Nucl. Mater.*, 421 (2012) 32-38.
- [14]. S.M. Hafez Haghighat, J. Fikar, R. Schaublin, *J. Nucl. Mater.*, 382 (2008) 147-153.
- [15]. Hyon-Jee Lee, Brian D. Wirth, *J. Nucl. Mater.*, 386-388 (2009) 115-118.
- [16]. Takahiro Hatano, Tetsuya Kaneko, Yousuke Abe, Hideki Matsui, *Phys. Rev. B.*, 77, 064108 (2008).
- [17]. D.J. Bacon, Yu.N. Osetsky, *J. Nucl. Mater.*, 329-333 (2004) 1233-1237.
- [18]. Russell KC, Brown LM (1972) *Acta Metall.*, 20:969-974.
- [19]. S.M. Hafez Haghighat, M.C. Fivel, J. Fikar, R. Schaeublin, *J. Nucl. Mater.*, 386-388 (2009) 102-105.
- [20]. Gary S. Was, *Fundamentals of Radiation Materials Science*, 601, 606, ISBN 978-3-540-49471-3.
- [21]. After Hirsch and Humphreys (1969), *Physics of Strength and Plasticity*, p. 189, M. I. T. Press.
- [22]. A.J.E. Foreman, M.J. Makin, *Philos. Mag.*, 14(1966) 911.
- [23]. A.J.E. Foreman, M.J. Makin, *J. Phys.*, 45(1959) 566.
- [24]. C.V. Singh, A.J. Mateos and D.H. Warner, *Scr. Mater.*, 64 (2011) 398-401.

第5章 TEM 内引張『その場』観察から得られた障害物強度の位置づけ

5. 1 はじめに

本研究では、V-4Cr-4Ti 合金にて発生した Ti(OCN)析出物と運動転位との相互作用において、障害物強度が 0.30~0.41(第3章)と求められた。しかしながら、Ti(OCN)析出物は FCC 構造であるため^[1]、非整合析出物となり障害物強度は最大値である「0.8」になると報告されている^[2,3]。従って、本章では、障害物強度の値から Ti(OCN)析出物における運動転位との相互作用形態についての検討を行うことにした。また本研究では、Ti(OCN)析出物以外に運動転位とキャビティにおける相互作用から、障害物強度が 0.56~0.71(第4章)と求められた。本章では、これらの TEM 内引張『その場』観察法から得られた障害物強度の位置づけ、ならびに工学的意義や今後の課題などについても検討を行うことにした。

5. 2 Ti(OCN)析出物における運動転位との相互作用形態の検討

障害物強度とは、材料中に発生した析出物などの障害物がどれぐらい材料硬化に寄与するかを表しているパラメータであり、照射材などにおける強度評価などの物性評価を行う際に参考となるパラメータである。V-4Cr-4Ti 合金における Ti(OCN)析出物では、先行研究^[4,5,6]において、析出物サイズや体積数密度、降伏応力などから、式(3-11)を元に算出された障害物強度 α は「0.2~0.5」と報告されている。

また本実験においても、第3章にて、4、5nm サイズの Ti(OCN)析出物にて障害物強度が 0.3~0.4 と求められ、先行研究にて報告されている障害物強度の値と良い一致を示した。しかしながら、既に 5. 1 節にて述べたが、Ti(OCN)析出物は FCC 構造である^[1]と報告されており、母相のバナジウム合金の BCC 構造とは異なるため非整合析出物となる。非整合析出物の場合においては、運動転位との相互作用はオロワン機構を起こすと考えられており^[7]、オロワン機構の場合には計算機シミュレーションなどにより、障害物強度の最大値である「0.8」と報告されている^[2,3]。しかしながら、本実験において求められた障害物強度の値は 0.8 よりも小さい値を示し、またオロワン機構も観察されなかった。

従って本節では、以下のような項目を仮定して、本実験にて得られた障害物強度の値と相互作用機構についての考察を行うことにした。

- ① Ti(OCN)析出物は非整合析出物であるが、運動転位と Ti(OCN)析出物の相互作用形態は双方のすべり系の関係(原子配列の差異)に関わらず、オロワン機構を起こさずにカッティング機構を起こす。
- ② 運動転位と Ti(OCN)析出物との相互作用において、双方のすべり系(原子配列)の関係により、整合析出物の場合に起きるカッティング機構と類似した相互作用になる場合があるため、オロワン機構を起こさなかった。

項目①の考察については、まず、整合析出物と非整合析出物の簡単な説明から行うことにする。析出物には整合・非整合の状態が存在し、整合析出物の場合には図 5.1(a)のように、析出物と母材の原子配列が連続的で弾性的にひずんでいる状態で析出物が存在しており、

また非整合析出物の場合には、図 5.1(b)のように析出物の原子配列と母相の原子配列が異なる不連続な状態で、析出物のまわりに界面が発生し、析出物が存在している状態のことを示す。転位は母相の原子配列のズレであるので、整合析出物の場合には運動転位が析出物内に侵入できるのに対し、非整合析出物の場合には、原子配列の違いから運動転位が析出物内に侵入することができず、図 5.2 のように転位が大きく張り出したオロワン機構の状態になると報告されている^[7]。しかしながら、本実験における運動転位と Ti(OCN)析出物との相互作用においては、オロワン機構は観察されなかった。また析出物のまわりに界面が存在している以上、母材と析出物の原子配列が異なっているため、運動転位が析出物に侵入または通過しようとするとき非常に大きなエネルギーが必要となる。このため図 5.2 のように大きく張り出し、析出物をせん断するよりはオロワンループと呼ばれるループ状のものを残して通過したほうがエネルギー的に少なくて済むため、このような機構を起こすとされている^[7]。従って、項目①にて述べたような原子配列が母材と析出物とで異なる非整合な状態において、運動転位と析出物との間でカッティング機構を起こすということは考えにくく、本実験において障害物強度の値が 0.8 より小さい値であったのは、他の要因が影響しているものと考えられる。

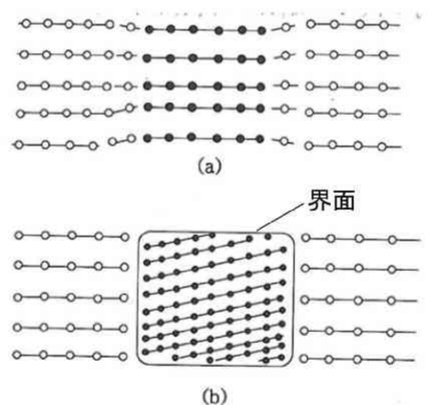


図 5.1 原子配列図{(a) 母相と析出物が整合である場合、(b) 非整合である場合}^[7]

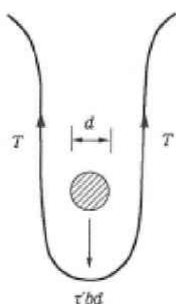


図 5.2 粒子が転位に斥力を及ぼす場合の斥力と線張力のつり合い^[7]
(ここで τ はせん断応力、 T は線張力、 b はバーガースベクトル、 d は粒子直径)

また項目②において考察すると、Ti(OCN)析出物と運動転位(母相)とで FCC 構造や BCC 構造の原子配列の違いは見られるが、原子配列の違いがあってもある特定のすべり系においては、双方のすべり系(原子配列)が同じになるところが存在すると考えられる。そのある特定のすべり系(原子配列)について、図 5.3 のペインの格子対応図を元に説明を行うことにする。図 5.3(a)については FCC 単位胞の中に BCC 単位胞が存在しているときの関係図を表しており、また図 5.3(b)には BCC 単位胞のみを表している図を示している。また図 5.3(a)には FCC 構造における指数を、また図 5.3(b)には BCC 構造における指数を表示している。FCC 構造におけるすべり系は $\{111\}$ 面、 $\langle 110 \rangle$ 方向であり、BCC 構造におけるすべり系は $\{110\}$ 面、 $\langle 111 \rangle$ 方向である。これらのすべり系を考慮すると、図 5.3(a)、(b)に示すように、FCC における (111) 面と BCC における (011) 面が平行であり、また FCC の $[0-11]$ 方向と BCC の $[1-11]$ 方向も平行であることが分かる。従って、FCC と BCC の構造の違いに関わらず、すべり面、すべり方向が同じ場合、運動転位が接触したときに原子が同じ向きに移動することができると考えられる。

ここで母相である V-4Cr-4Ti 合金と Ti(OCN)析出物との原子間距離について考察を行うことにする。TiO の原子間距離は 0.42nm と報告されており^[8]、また V-4Cr-4Ti 合金には純バナジウムの原子間距離である 0.30nm ^[9]を用いるとすると、図 5.3 に示した BCC での (011) 面、 $[1-11]$ 方向と FCC での (111) 面、 $[0-11]$ 方向における、すべり系での原子間距離は図 5.4 のようになる。

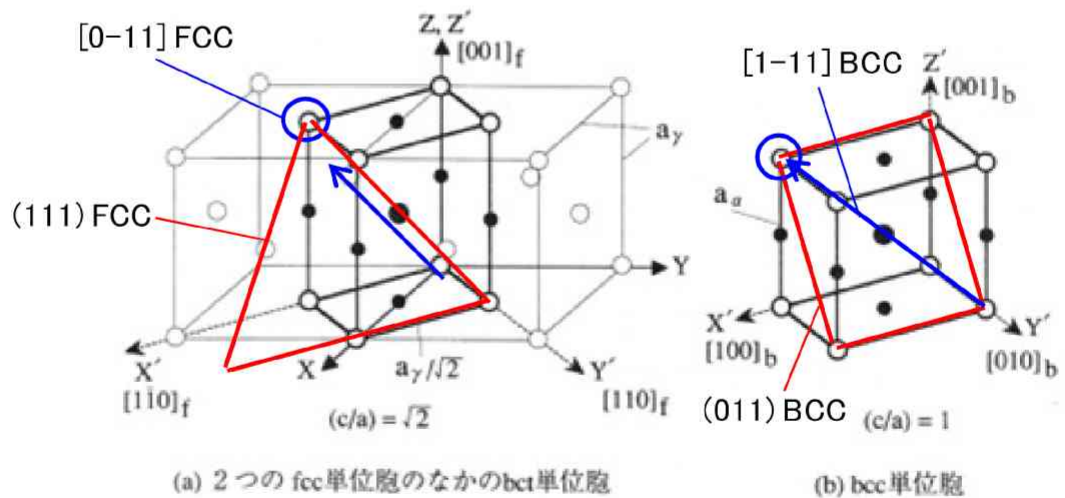


図 5.3 ペインの格子対応(FCC→BCC マルテンサイト変態における格子対応)^[10]

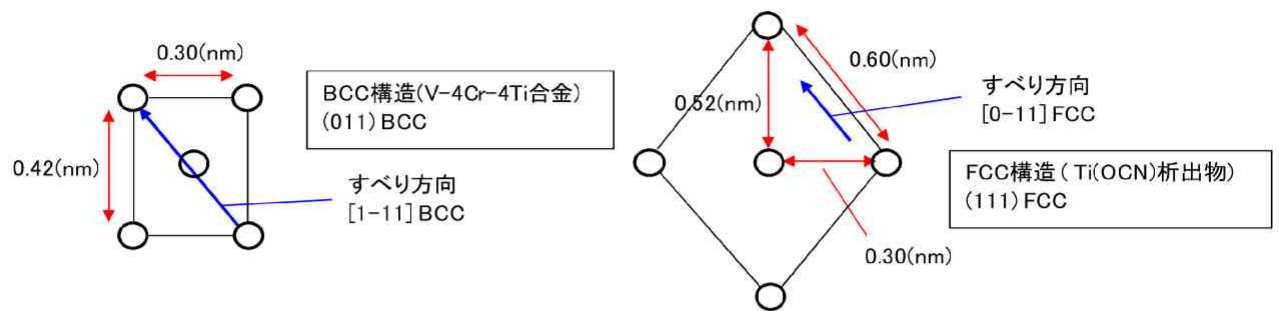


図 5.4 BCC 構造と FCC 構造の関係

また Watanabe ら^[1,11,12]によると、Ti(OCN)析出物は円板状析出物であり、BCC における{100}面に発生すると報告されている。Ti(OCN)析出物の晶癖面もまた Fukumoto ら^[4,13]によって、BCC における{100}面に発生すると報告されている。今回の場合、Ti(OCN)析出物の晶癖面を BCC における(100)面と仮定して、(100)面に沿って板状に析出物が発生したとすると、すべり系が BCC において(011)面、[1-11]方向における運動転位と Ti(OCN)析出物との関係は図 5.5、図 5.6 のようになる。ここで、図 5.5 には BCC での(011)面上における関係図を、また図 5.6 には BCC での(001)面から見た関係図を示す。図 5.3～図 5.6 の指数と一緒に表示している” BCC” や” FCC” については、BCC 構造、または FCC 構造の場合における指数を意味している。

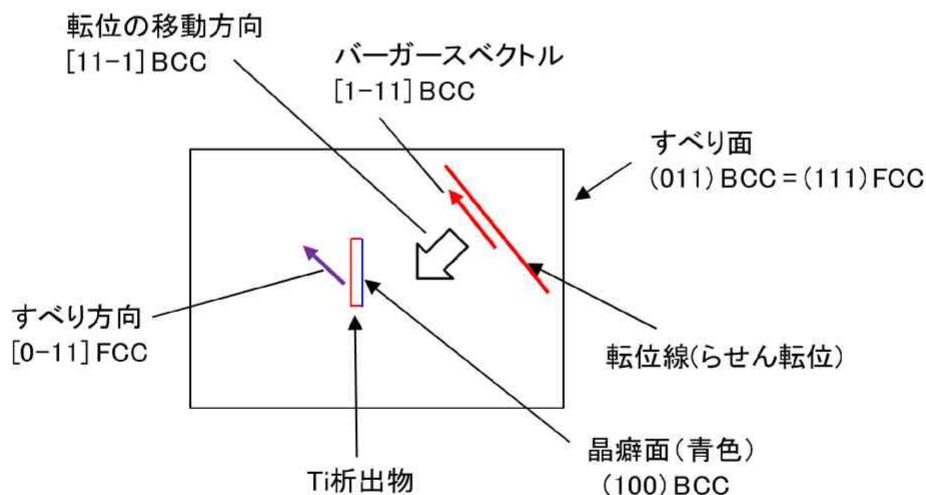


図 5.5 相互作用図{(011) BCC 面上における関係図}

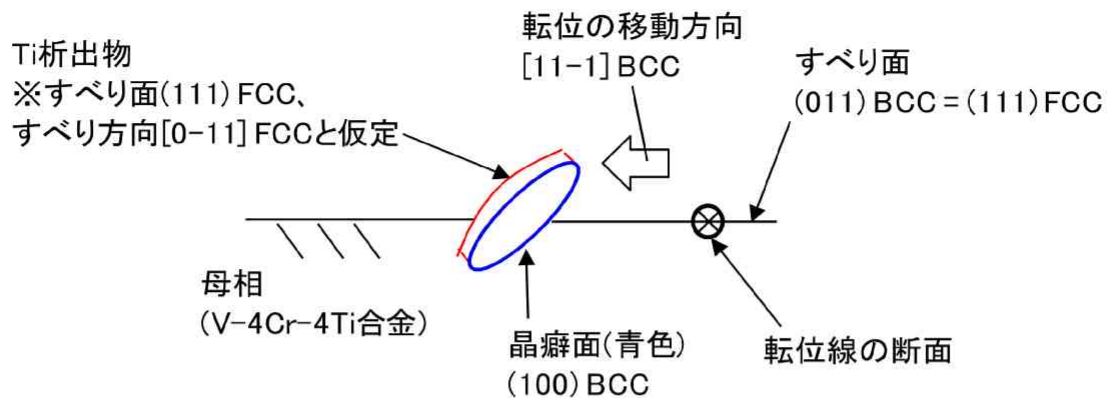


図 5.6 相互作用図{(001) BCC 面から見た関係図}

また図 5.5 と図 5.6 を原子配列で表すと、それぞれ図 5.7(a)、(b)、または図 5.8(a)、(b) のようになる。図 5.7 は BCC での(011)面上における原子配列図を、図 5.8 には BCC での(001)面から見た原子配列図を示している。これを見ると、図 5.7 のような BCC での(011) 面上では、バーガースベクトル(すべり方向)は一致しているが原子配列にはズレが生じており、図 5.8 のような(001)面から見た関係図では、バーガースベクトル、原子配列のいずれも一致していることが分かる。

また先行研究^[14,15]にて、 TiO_2 と V-4Cr-4Ti 合金のヤング率は、それぞれ 205(GPa)、136(GPa)と報告されており、これらのヤング率の比較を行うと TiO_2 のほうが V-4Cr-4Ti 合金より約 1.5 倍ほど高いことが確認できる。しかしながら、Ti(OCN)析出物は円板状析出物であると報告されており^[11,12]、また本実験において発生した Ti(OCN)析出物は、4、5nm サイズと微小なサイズであったため、晶癖面から発生する板状の部分进行を考慮すると、1nm 程度、もしくは、それ以下の長さであると考えられる。従って、板状部分の長さにおいては、原子間距離の関係から析出物の原子が数個程度で構成されていると考えられ、運動転位が Ti(OCN)析出物に接触した際、母相と析出物の原子配列、ヤング率などが異なっても、運動転位が析出物に接触する際の衝突エネルギーなどで十分に数個程度の Ti(OCN)析出物原子を動かすだけの力はあると考えられる。従って、項目②に示した運動転位との相互作用において、整合析出物との相互作用時に見られるようなカッティング機構に類似した相互作用が起きると考えることができ、オロワン機構を起こさなかったものと考えられる。

また上記議論は主に BCC におけるすべり系を(011)面、 $[1\cdot11]$ 方向として話を進めているが、本研究においても第 3 章にて説明した、試料(1100℃×3hr)の条件(障害物強度： $\alpha=0.41$ 、析出物サイズ：4nm)にて観察された運動転位のすべり系が(011)面、 $[1\cdot11]$ 方向と、全く同じすべり系であった。従って、上記、図 5.5、図 5.6 にて示した相互作用形態と同じ相互作用が起きていると考えられ、その結果、本実験においてもカッティング機構と同様の相互作用が起きているため、障害物強度の値が 0.30～0.41 になったと考えられる。

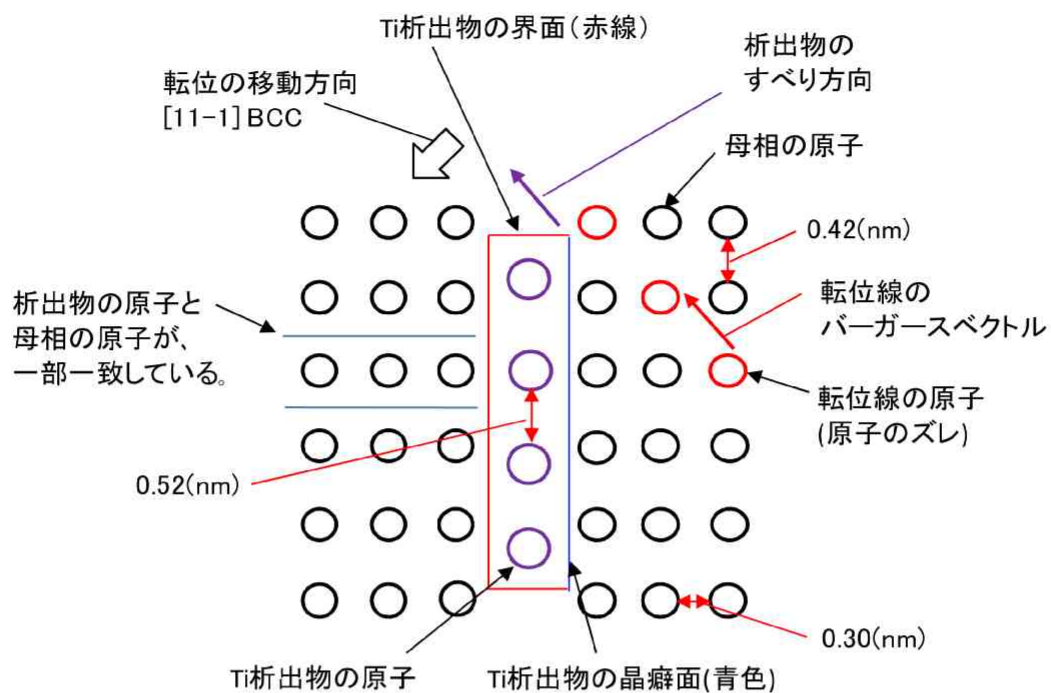


図 5.7(a) 原子配列図{011} BCC 面上における関係図}

※転位線通過前

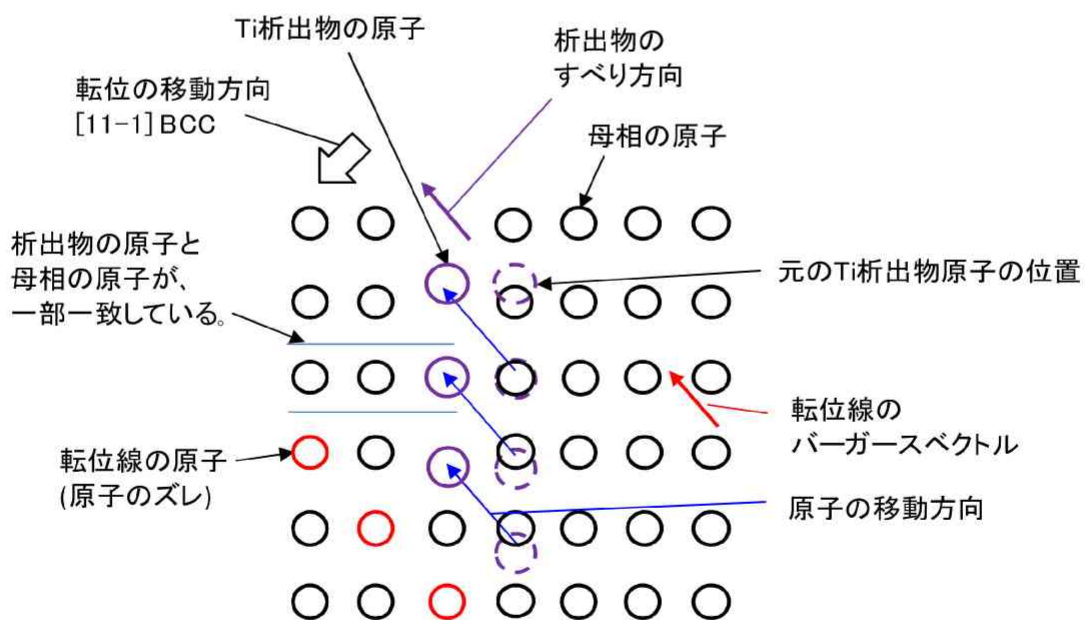


図 5.7(b) 原子配列図{011} BCC 面上における関係図}

※転位線通過後

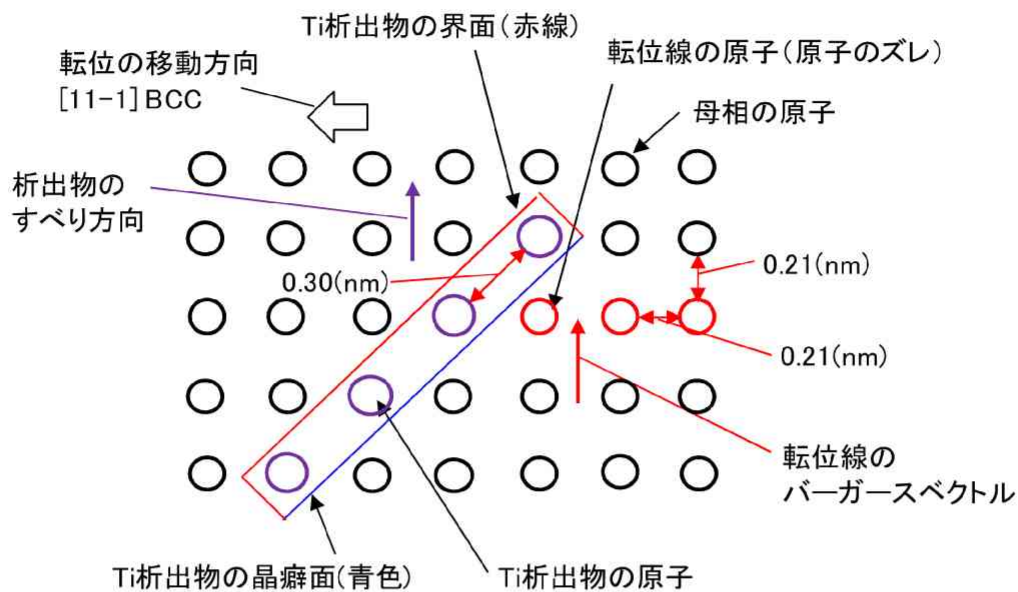


図 5.8(a) 原子配列図{(001) BCC 面から見た関係図}

※転位線通過前

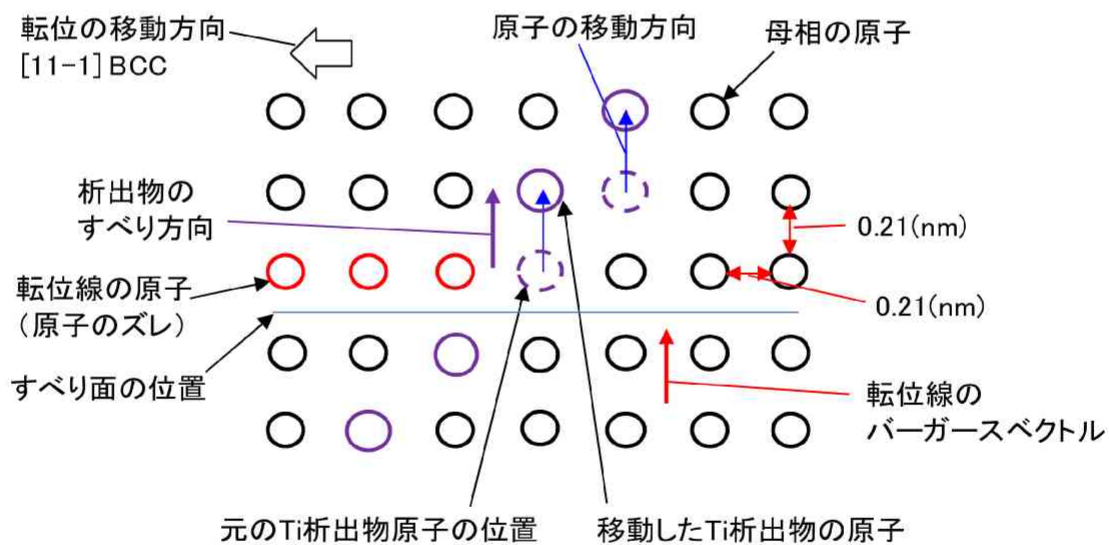


図 5.8(b) 原子配列図{(001) BCC 面から見た関係図}

※転位線通過後

5. 3 TEM 内引張『その場』観察法から得られた障害物強度の工学的意義、および、今後の課題

前節の 5. 2 節では、運動転位と Ti(OCN)析出物において得られた障害物強度の値から、相互作用形態についての考察を行った。そこで本節では、本研究において得られた障害物強度の工学的意義についての考察、および、今後の課題について述べる。

本研究において得られた障害物強度は、Ti(OCN)析出物では 0.30~0.41(第 3 章)、キャビティでは、0.56~0.71(第 4 章)と求められた。また同サイズ(=4nm)の Ti(OCN)析出物とキャビティとを比較すると、Ti(OCN)析出物では障害物強度の値は 0.30 であるのに対し、キャビティの場合には 0.56 とキャビティのほうが大きい値となった。また交差すべりの割合についても比較を行ってみたところ、運動転位と 4nm サイズの Ti(OCN)析出物との相互作用では、塑性変形の初期の段階にて、明らかに交差すべりを起こしているものが観察されず、交差すべりの割合は 0%となった。従って、キャビティとの相互作用における交差すべりの割合は 4. 3. 2 節 (3) 項にも示したように 15%と、運動転位とキャビティとの相互作用のみにおいて交差すべりが確認された。

ここで、Ti(OCN)析出物とキャビティの性状の比較をしてみると、Ti(OCN)析出物は非整合析出物であるのに対し、キャビティの場合は原子が存在しない空洞状態である^[7]。従って、キャビティの場合には運動転位が障害物内に侵入できるためカッティング機構を起こし、剛性率にて説明できるのに対し、Ti(OCN)析出物は非整合析出物なため基本的にはオロワン機構が起こり、剛性率では説明することができない^[7]。しかしながら、5. 2 節にて、運動転位と Ti(OCN)析出物との相互作用ではカッティング機構と類似した相互作用が起こっているかもしれないことは既に述べた。また、Ti(OCN)析出物とキャビティの形状を比較してみると Ti(OCN)析出物は円板状^[11,12]であるのに対し、キャビティは球形(丸型)^[16]と形状が異なる。従って、障害物強度の値は対象となる障害物の性状や形状などが加味された値であると考えられる。しかしながら、Ti(OCN)析出物と運動転位との相互作用においては、確実にカッティング機構と類似した相互作用を起こしているかどうかは、現段階でははっきりとは分からない。この点については今後、追加調査等を行うなどして解明をする必要があると考えられる。

またキャビティ(=4nm)と運動転位との相互作用においては交差すべりが確認されたのに対し、Ti(OCN)析出物(=4nm)との相互作用では確認されなかった。これについては障害物の原子配列等の差異以外に、母相である純バナジウムと V-4Cr-4Ti 合金との剛性率の差異による影響も考えることができる。例えば母相の剛性率の差異のみで考察すると、剛性率の高い材料のほうが低い材料に比べ、転位が運動する際にエネルギーが多く必要になると考えられ、また全く同じ障害物(例えば、整合析出物)が剛性率の異なる材料中に発生していると仮定すると、剛性率の低い材料のほうが高い材料よりも転位が動きやすいため、転位の張り出し角が鋭角になることが考えられ、その結果、交差すべりを起こす確率が増加するものと考えられる。しかしながら、本研究ではキャビティや Ti(OCN)析出物などの異な

る性状の障害物における運動転位との相互作用を調べており、母相の剛性率の影響について具体的な調査を行うことができなかった。従って、この点についても今後、タングステンなどの剛性率の高い材料と、バナジウムなどの剛性率の低い材料とで比較を行い、同じ性状の障害物である場合に剛性率が交差すべりの割合などに、どのように影響を及ぼすかなどを調べていく必要があると考えられる。

5. 4 結論

TEM 内引張『その場』観察法から得られた障害物強度の位置づけ、および、工学的意義について検討を行ったところ、以下の知見を得た。

- ・運動転位と Ti(OCN)析出物との相互作用においては、すべり系の関係により、カッティング機構と類似した相互作用を起こす場合が考えられる。
- ・障害物強度の値は、対象となる障害物の性状や形状などが加味された値であると考えられる。

また今後の課題についても検討を行い、以下の結論を得た。

- ・Ti(OCN)析出物と運動転位との相互作用において、カッティング機構と類似した相互作用を起こしているかどうかは現段階でははっきりとは分からないため、追加調査を行う必要がある。
- ・母相の剛性率の違いにより交差すべりなどの転位挙動が、どのように影響を受けるかを調べていく必要がある。

第5章 引用文献

- [1]. R.J. Kurtz, K. Abe, V.M. Chernov, D.T. Hoelzer, H. Matsui, T. Muroga, G.R. Odette, J. Nucl. Mater., 329-333 (2004) 47-55.
- [2]. A.J.E. Foreman and M.J. Makin, Philos. Mag., 14 (1966) 911.
- [3]. A.J.E. Foreman and M.J. Makin, Can. J. Phys., 215 (1967) 511.
- [4]. Ken-ichi Fukumoto, H. Matsui, Y. Candra, K. Takahashi, H. Sasanuma, S. Nagata, K. Takahiro, J. Nucl. Mater., 283-287 (2000) 535-539.
- [5]. Toshihiro Chuto, Manabu Satou, Katsunori Abe, J. Nucl. Mater., 258-263 (1998) 1502-1506.
- [6]. K. Sakai, M. Satou, M. Fujiwara, K. Takanashi, A. Hasegawa, K. Abe, J. Nucl. Mater., 329-333 (2004) 457-461.
- [7]. 木村宏, “材料強度の考え方”, (1998), アグネ技術センター.
- [8]. 村上一之, (財)日本板硝子材料工学助成会, 26 (2008).
- [9]. 海老原熊雄 著, “改訂 2 版 金属データブック 日本金属学会編”, 丸善, ISBN4-621-02814-6 C3057.
- [10]. 辻伸泰, 先進構造材料特論補足資料(2010),
http://www.tsujilab.mtl.kyoto-u.ac.jp/01TsujiLab/Education/AdvStruMetalMater/2010/ASMM_03_3_MartensiticTransf.pdf
- [11]. H. Watanabe, M. Suda, T. Muroga, N. Yoshida, J. Nucl. Mater., 307-311(2002) 408-411.
- [12]. M.L. Grossbeck, J.F. King, D.J. Alexander, P.M. Rice, G.M. Goodwin, J. Nucl. Mater., 258-263 (1998) 1369-1374.
- [13]. Meimei Li, D.T. Hoelzer, M.L. Grossbeck, J. Nucl. Mater. 392 (2009) 364-370.
- [14]. H. Holleck, Metaerial selection for hard coatings, J. Vac. Sci. Technol. A., Vol.4, No.6, Nov/Dec 1986.
- [15]. H. Nakajima et al, J. Nucl. Mater., 191-194 (1992) 952.
- [16]. J. Chen, P. Jung, W. Hoffelner, H. Ullmaier, Acta Mater., 56 (2008) 250-258.

第6章 総括

本研究では、核融合炉のブランケット候補材であり BCC 金属でもあるバナジウム合金、および、純バナジウムにおいて照射欠陥と運動転位の相互作用が、巨視的な機械的性質に及ぼす影響を TEM 内引張『その場』観察法を用いることで、障害物強度 α にて定量的に評価し、運動転位と障害物(析出物やキャビティ)の相互作用メカニズムに関する知見を得た。

V-4Cr-4Ti 合金による運動転位と析出物との相互作用に関する研究

BCC 金属である V-4Cr-4Ti 合金の室温における運動転位のすべり運動は、らせん転位の運動により律束されていることが、直接観察により明らかとなった。また Ti(OCN)析出物が分散した試料での TEM 内引張『その場』観察により得られた析出硬化による降伏応力の増加分と、ビッカース硬さ試験による降伏応力の増加分との比較により、Foreman や Markin らによって提案されている計算式から、巨視的な機械的性質を定量的に精度良く説明することが可能であることが分かった。Ti(OCN)析出物での障害物強度 α の値は、サイズが 4nm のとき 0.30、5nm のとき 0.41 と求められた。

また本研究において得られた TEM 内引張『その場』観察による障害物強度と、先行研究により報告されている降伏応力、体積数密度、析出物サイズを元に、障害物強度の計算を行ったところ、双方にて良い一致が認められた。

純バナジウムによる運動転位とキャビティとの相互作用に関する研究

BCC 金属である純バナジウムの室温における運動転位のすべり運動も、らせん転位の運動により律束されていることが直接観察により明らかとなった。また運動転位の障害物であるキャビティとの相互作用においては、同一すべり面においてカッティング機構を起こし、1 次元的に自由飛行運動しているものや、ジョグを発生して上昇運動や交差すべり・二重交差すべりを起こし、別のすべり面をすべるなどの 3 次元的に自由飛行運動しているものが確認された。

運動転位とキャビティとの相互作用では、交差すべりや二重交差すべりの割合が、障害物サイズが、4nm のとき 15%、6nm のとき 21%、14nm のとき 67%と、サイズ依存性を示した。これは運動転位が障害物の中心位置でカッティング機構を起こすより、障害物の抵抗力が少ない中心位置より上下の位置にジョグを発生して移動しようとするため、交差すべりや二重交差すべりの割合が増加すると考えられ、中心位置から運動転位が離れるほど容易に相互作用を起こす可能性があることを示した。

実験において得られた同一すべり面上でのカッティング機構による障害物強度 α の値は、障害物サイズが、4nm のとき 0.56、6nm のとき 0.59、14nm のとき 0.71 と 0.8 より小さい値であり、サイズ依存性を示した。これは計算機シミュレーションなどにて報告されている障害物サイズにより、臨界せん断応力が変化する知見と一致していることより、本実験により計算機シミュレーションによる報告内容が妥当であることが明らかとなった。

本実験では障害物強度と交差すべりの障害物サイズ依存性を確認することができた。今後は、降伏応力などの機械的性質との関連性を調べる必要があることを指摘した。

TEM 内引張『その場』観察から得られた障害物強度の位置づけ

運動転位と Ti(OCN) 析出物との相互作用においては、すべり系の関係により、カッティング機構と類似した相互作用を起こす場合が考えられ、障害物強度の値は対象となる障害物の性状や形状などが加味された値である。

今後の課題には、 Ti(OCN) 析出物と運動転位との相互作用において、カッティング機構と類似した相互作用が起きているかどうかは明らかではないため、追加調査を行う必要がある。また交差すべりなどの転位挙動が、剛性率にどのように関係しているかも明らかではないため、この点についても追加調査が必要である。

謝辞

指導教官である教授の福元謙一様には、本研究の遂行にあたり終始懇切なる御指導と貴重な御教示を頂戴致しました。また国内外における学会発表などの貴重な機会や、恵まれた研究環境を与えて頂きました。心より感謝申し上げます。

論文の審査にあたっては、福井大学附属国際原子力工学研究所 教授 宇埜正美様、株式会社原子力安全システム研究所 主席研究員 福谷耕司様には、貴重な御助言と御指導を頂きました。心より感謝申し上げます。また本研究論文の提出においては、福井大学附属国際原子力工学研究所の事務職員の皆さまに大変お世話になりました。お礼申し上げます。

日本原子力研究開発機構の野際公宏様には、公私に渡り、大変にお世話になりました。研究生活においては、研究に対する取り組み方、心構え、論文執筆に対する責務などを学ばせて頂き、また私生活においては、尊敬する先輩であると同時に、研究者・人格者としての考え方や振舞など、多くのことを勉強させて頂きました。心より感謝申し上げます。

また日本原子力研究開発機構の鬼塚貴志様には、論文の執筆方法、ならびに、得られた研究データに対する見方、考え方など、多くのことを学ばせて頂きました。心より感謝申し上げます。

実験を遂行するにあたり、福元研究室卒業生である立川和宏様には、バナジウム合金における運動転位と析出物との相互作用に関する研究において、共同研究者として、実験の遂行、ならびに、御相談をさせて頂くなど、大変お世話になりました。心より感謝申し上げます。

また現在、福元研究室に大学院修士課程 1 年生として在籍している四方章仁様には、純バナジウムにおける運動転位とキャビティとの相互作用に関する研究において、共同研究者として、実験の遂行、ならびに、御相談をさせて頂くなど、大変お世話になりました。心より感謝申し上げます。

福元研究室の数多くの先輩諸氏や仲間、後輩諸君には、これまでの研究生活の中で多くの御助力や励ましを頂きました。厚く御礼申し上げます。

若狭湾エネルギー研究センターの石神龍哉様、Chuluunbaatar Batchuluun 様、山本久雄様、大谷暢夫様には、マイクロ波イオン源イオン注入装置を用いての実験試料作製の際に、大変にお世話になりました。お礼申し上げます。

福井大学大学院工学研究科ファイバーアメニティ工学専攻 准教授 入江聡様には、TEMに関連した技術的な御指導、ならびに、TEMに関連する諸手続きなどで、大変お世話になりました。お礼申し上げます。

株式会社原子力安全システム研究所の三浦照光様には、様々な国際会議の場などで、聞き手に意図が伝わりやすいポスターセッションでの説明方法、ならびに、良いポスターの事例などを御教示頂くなど、大変お世話になりました。お礼申し上げます。

福井工業大学工学部機械工学科 教授 羽木秀樹様には、大学院修士課程において直接の御指導、御教示を頂戴するだけでなく、大学院博士課程に進学する際にも、様々な御助言、

御指導を頂きました。心より感謝申し上げます。

また小生の現在の職場ある福井大学工学部技術部の皆さまには、本研究を遂行するにあたり、色々と御助言、ならびに、御相談をさせて頂くなど、大変お世話になりました。お礼申し上げます。

また福井大学大学院工学研究科 材料開発工学専攻 教授 飛田英孝様、近畿大学工学部知能機械工学科 教授 白石光信様、岐阜大学工学部機械システム工学科 助教 新川真人様には、小生の大学院博士課程入学のきっかけを与えて頂きました。お礼申し上げます。

今日までの学生生活の中で、様々な方に出会い、支えられ、そのおかげで本研究を果たすことができました。本研究を通して、研究者としての素養を身につけさせて頂いたことも財産なのですが、それよりもこうして良き方々と出会えたことが、本当の財産です。心より感謝申し上げます。

最後になりますが、学生生活を支えて頂いた両親に、この場を借りてお礼を述べさせて頂きます。お陰で悔いの無い学生生活を送ることができました。本当に有難うございました。